Alkylierungs- und Acylierungsreaktionen an Methyl- und Äthylnitramin

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Dieter Thamer
aus Marburg

Marburg/Lahn 1972

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Alkylierungs- und Acylierungsreaktionen an Methyl- und Äthylnitramin

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Dieter Thamer

aus Marburg

Marburg/Lahn 1972

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Gedruckt mit Unterstützung
des Marburger Universitätsbundes

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 23. X. 1972
Tag der mündlichen Prüfung: 1. XI. 1972
Berichterstatter: Professor Dr. B. Unterhalt
Mitberichterstatter: Professor Dr. Dr. h. c. H. Böhme

Die vorliegende Arbeit entstand an dem von den Herren Professoren Dr. Dr. h. c. H. Böhme und Dr. K. Hartke geleiteten Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Bernard Unterhalt

Für seine großzügige Unterstützung und seinen stets hilfreichen Rat möchte ich Herrn Professor Dr. Unterhalt an dieser Stelle besonders herzlich danken.

Meinen Eltern und meiner Frau

in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

A. Theoretischer Teil

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Darstellung von Methyl- und Äthylnitramin	5
3.	Alkylierungen von Nitraminen	7
3.1.	mit Diazomethan	7
3.2.	mit Alkylhalogeniden	24
3.2.1.	mit ringsubstituierten Benzylhalogeniden	26
3.2.2.	mit α-halogenierten Äthern	34
3.2.3.	mit α-halogenierten Thioäthern	39
3.2.3.1.	Überführung einiger Thioalkylierungsprodukte in die entsprechenden Sulfone	44
3.2.4.	Aminoalkylierungen	46
3.2.4.1.	mit α-halogenierten Aminen	47
3.2.4.2.	direkte Spaltung von Aminalen mit Nitraminen	50
3.2.5.	Umsetzungen mit ß-halogenierten Produkten	54
3.2.6.	mit ß-halogenierten Äthern und ß-halogenierten Thioäthern	55
3.2.6.1.	Überführung der Thioalkylierungsprodukte in die entsprechenden Sulfone	58
3.2.7.	Michael-Additionen von Methyl-, Äthyl- und Äthylenbisnitramin an Vinylsulfone	59

Seite

3.2.8. mit ß- und γ-halogenierten Aminen 63

3.2.9. Cyanäthylierungen und Folgeprodukte 77

4. Acylierungsreaktionen 85

4.1. mit Säurechloriden und Nitramin-Natriumsalzen 86

4.2. Nitrierung von Säureamiden mit Distickstoffpentoxid 89

5. Zusammenfassung 97

6. Literaturverzeichnis 196

B. Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen 101

Methylnitramin (1) 102

Äthylnitramin (2) 103

Äthylenbisnitramin (5) 103

N,N-Dimethylnitramin (11) 104

trans-O-Methyl-methylnitramin (13) 104

N-Methyl-N-äthylnitramin (14) 105

trans-O-Methyl-N-äthylnitramin (16) 105

N-Nitro-p-toluolsulfonamid (17) 106

N-Methyl-N-nitro-p-toluolsulfonamid (19) 106

N-Allyl-N-methylnitramin (21) 107

N,N'-Dimethyl-äthylenbisnitramin (22) 108

Seite

N-Benzyl-N-methylnitramin (23) 109

O-Benzyl-N-methylnitramin (24) 109

N-Benzyl-N-äthylnitramin (25) 110

N-4-Methylbenzyl-N-methylnitramin (27) 111

N-4-Cyano-benzyl-N-methylnitramin (28) 111

N-4-Cyano-benzyl-N-äthylnitramin (29) 112

N-4-Brom-benzyl-N-methylnitramin (30) 113

N-4-Brom-benzyl-N-äthylnitramin (31) 113

N-4-Nitro-benzyl-N-methylnitramin (32) 114

N-4-Nitro-benzyl-N-äthylnitramin (33) 115

N-2-Brom-benzyl-N-methylnitramin (34) 115

N-2,4,6-Trimethyl-benzyl-N-methylnitramin (35) 116

N-2,4,6-Trimethyl-benzyl-N-äthylnitramin (36) 117

N-4-Methoxy-benzyl-N-methylnitramin (37) 117

N-4-Carboxy-benzyl-N-methylnitramin (39) 119

N-4-Carboxy-benzyl-N-äthylnitramin (40) 120

N-Methoxymethyl-N-methylnitramin (41) 120

O-Methoxymethyl-N-methylnitramin (42) 120

N-Methoxymethyl-N-äthylnitramin (43) 122

O-Methoxymethyl-N-äthylnitramin (44) 122

N-Äthoxymethyl-N-methylnitramin (45) 123

O-Äthoxymethyl-N-methylnitramin (46) 123

N-Äthoxymethyl-N-äthylnitramin (47) 124

O-Äthoxymethyl-N-äthylnitramin (48) 124

N-Benzyloxymethyl-N-methylnitramin (49) 125

O-Benzyloxymethyl-N-methylnitramin (50) 125

Chlormethyl-äthyl-nitramin (52) 126

Seite

N-Methylthiomethyl-N-methylnitramin (54) 127

N-Methylthiomethyl-N-äthylnitramin (55) 128

N-Äthylthiomethyl-N-methylnitramin (56) 129

N-Äthylthiomethyl-N-äthylnitramin (57) 130

N-Propylthiomethyl-N-methylnitramin (58) 130

N-Propylthiomethyl-N-äthylnitramin (59) 131

N-Phenylthiomethyl-N-methylnitramin (60) 132

N-Phenylthiomethyl-N-äthylnitramin (61) 132

N-Benzylthiomethyl-N-methylnitramin (62) 133

N-Benzylthiomethyl-N-äthylnitramin (63) 134

N-4-Methylphenylthiomethyl-N-methylnitramin (64) 134

2,10-Dinitro-2,10-diaza-4,8-dithia-undecan (65) 135

3,11-Dinitro-3,11-diaza-5,9-dithia-tridecan (66) 136

N-Methylsulfonylmethyl-N-methylnitramin (67) 136

N-Propylsulfonylmethyl-N-methylnitramin (68) 137

N-Propylsulfonylmethyl-N-äthylnitramin (69) 138

N-Phenylsulfonylmethyl-N-methylnitramin (70) 138

N-Phenylsulfonylmethyl-N-äthylnitramin (71) 139

N-Benzylsulfonylmethyl-N-methylnitramin (72) 139

N-Benzylsulfonylmethyl-N-äthylnitramin (73) 140

N-4-Methylphenylsulfonylmethyl-N-methylnitramin (74) 141

2,10-Dinitro-2,10-diaza-4,8-dithia-undecan-
4,4,8,8-tetroxid (75) 141

3,11-Dinitro-3,11-diaza-5,9-dithia-tridecan-
5,5,9,9-tetroxid (76) 142

N-Morpholinomethyl-N-methylnitramin (77) 143

N-Piperidinomethyl-N-methylnitramin (78) 144

N-Piperidinomethyl-N-äthylnitramin (79) 144

Seite

N-Diäthylaminomethyl-N-äthylnitramin (80) 145

N-Methyl-N-3-indolylmethyl-nitramin (84) 146

4-Nitro-4-aza-pentansäureäthylester (85) 147

4-Nitro-4-aza-pentansäurenitril (86) 148

ß-Chloräthyl-benzyl-sulfid (87) 148

ß-Chloräthyl-äthyl-sulfid (88) 149

N-Benzylsulfonyläthyl-N-methylnitramin (89) 150

N-Äthylsulfonyläthyl-N-methylnitramin (90) 151

2,8-Dinitro-2,8-diaza-5-thia-nonan-5,5-dioxid (91) 152

N-Äthylsulfonyläthyl-N-äthylnitramin (92) 153

N-Benzylsulfonyläthyl-N-äthylnitramin (93) 154

3,9-Dinitro-3,9-diaza-6-thia-undecan-6,6-dioxid (94) 154

N,N'-Diäthylsulfonyläthyl-äthylenbisnitramin (95) 155

N-Dimethylaminoäthyl-N-methylnitramin (97) 156

N-Dimethylaminoäthyl-N-äthylnitramin (98) 156

N-Diäthylaminoäthyl-N-methylnitramin (99) 157

N-Diäthylaminoäthyl-N-äthylnitramin (100) 158

N-Diisopropylaminoäthyl-N-methylnitramin (101) 159

N-Piperidinoäthyl-N-methylnitramin (102) 160

N-Piperidinoäthyl-N-äthylnitramin (103) 161

N-Morpholinoäthyl-N-methylnitramin (104) 162

N-Morpholinoäthyl-N-äthylnitramin (105) 163

N-Pyrrolidinoäthyl-N-methylnitramin (106) 164

O-Dimethylaminoäthyl-N-äthylnitramin (107) 164

O-Diäthylaminoäthyl-N-äthylnitramin (108) 165

O-Piperidinoäthyl-N-methylnitramin (109) 166

O-Piperidinoäthyl-N-äthylnitramin (110) 166

Seite

O-Morpholinoäthyl-N-methylnitramin (111) 167

O-Morpholinoäthyl-N-äthylnitramin (112) 168

O-Pyrrolidinoäthyl-N-methylnitramin (113) 168

O-Dimethylaminoäthyl-N-methylnitramin (114) 169

O-Diisopropylaminoäthyl-N-methylnitramin (115) 170

N-Methyl-O-(2-dimethylamino-1-methyl)-äthyl-nitramin (116) 170

N-Methyl-N-(2-dimethylamino-1-methyl)-äthyl-nitramin (117) 170

N-Methyl-N-(2-dimethylamino-2-methyl)-äthyl-nitramin (118) 170

N-Dimethylaminopropyl-N-methylnitramin (119) 172

O-Dimethylaminopropyl-N-methylnitramin (120) 173

4-Nitro-4-aza-pentansäure (122) 174

4-Nitro-4-aza-hexansäure (123) 174

4-Nitro-4-aza-pentansäurechlorid (124) 175

4-Nitro-4-aza-hexansäurechlorid (125) 176

N,N'-Di-(4-nitro-4-aza-pentanoyl)-äthylendiamin (126) 176

N,N'-Di-(4-nitro-4-aza-hexanoyl)-äthylendiamin (127) 177

N,N'-Bis-(4-nitro-4-aza-pentanoyl)-piperazin (128) 177

N,N'-Bis-(4-nitro-4-aza-hexanoyl)-piperazin (129) 178

4-Nitro-4-aza-pentansäure-anilid (130) 179

4-Nitro-4-aza-hexansäure-anilid (131) 179

4-Nitro-4-aza-pentansäure-morpholid (132) 180

N,N'-Bis-(4-nitro-4-aza-pentanoyl)-hydrazin (133) 180

N,N'-Bis-(4-nitro-4-aza-hexanoyl)-hydrazin (134) 181

4-Nitro-4-aza-pentansäureamid (135) 182

4-Nitro-4-aza-hexansäureamid (136) 182

Seite

N-Methyl-N-nitro-acetamid (139) 183

N-Methyl-N-nitro-benzamid (140) 184

N-Methyl-N-nitro-phenylessigsäureamid (141) 184

N-Methyl-N-nitro-4-nitrobenzamid (142) 185

N-Methyl-N-nitro-4-aza-pentansäureamid (143) 186

N-Methyl-N-nitro-formamid (144) 186

N-Äthyl-N-nitro-acetamid (145) 187

N-Methyl-N-nitro-propionamid (146) 188

N-Äthyl-N-nitro-propionamid (147) 188

N-Methyl-N-nitro-cyanacetamid (148) 189

N-Äthyl-N-nitro-cyanacetamid (149) 189

N-Äthyl-N-nitro-benzamid (150) 190

N-Äthyl-N-nitro-4-nitrobenzamid (151) 190

N-Methyl-N-nitro-4-brombenzamid (152) 191

N-Äthyl-N-nitro-4-brombenzamid (153) 191

N-Methyl-N-nitro-3-nitrobenzamid (154) 192

N-Äthyl-N-nitro-3-nitrobenzamid (155) 193

N-Methyl-N-nitro-3,5-dinitrobenzamid (156) 193

N-Äthyl-N-nitro-3,5-dinitrobenzamid (157) 194

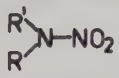
N,N'-Bis-(4-nitro-4-aza-hexanoyl)-N,N'-dinitro-äthylenbisnitramin (158) 195

N,N'-Dibenzylsulfonyläthyl-äthylenbisnitramin (96) 195

A. Theoretischer Teil

1. Einleitung:

Verbindungen der allgemeinen Struktur I bezeichnet man als Nitramine.

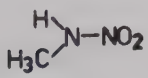


I

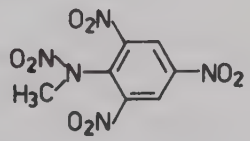
Diese können formal als Derivate des Nitramids (I: R=R'=H) aufgefaßt werden.

Die Reaktivität primärer Nitramine, bei denen R' durch Wasserstoff, R aber durch Reste ersetzt ist, hängt mit der Acidität des Wasserstoffs zusammen, die durch den elektronenziehenden Effekt der Nitrogruppe hervorgerufen wird.

Primäre Nitramine sind in vielem den Mono- und Polynitroalkanen ähnlich. So beträgt beispielsweise der pK_s-Wert für Methylnitramin (1) 6,00 [1], der für Nitroäthan 8,46, in der aci-Form 4,41. Im allgemeinen findet man für Nitroalkane Werte zwischen 6,8 und 8,7 [2].



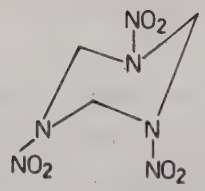
1



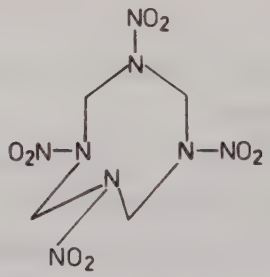
2

Nitramine wurden zuerst von GRIESS [3] hergestellt, ihre Struktur wurde jedoch von v.ROMBURGH [4] an dem von MERTENS [5] isolierten N-Picryl-N-methylnitramin (2) untersucht.

Technische Bedeutung erlangten Nitramine besonders in Krisenzeiten, da sie zum Teil hochexplosive Substanzen darstellen, so z.B. 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexan [6] (3) im Gemisch mit Trinitrotoluol als Komposition B, und das 8-gliedrige Ringanaloge 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetra-azacyclooctan [7] (4)

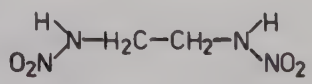


3



4

Ebenso gilt Äthylenbisnitramin (5) als hochexplosiver Sprengstoff, der heute auch als Treibstoff von Feststoffraketen Verwendung findet [8].



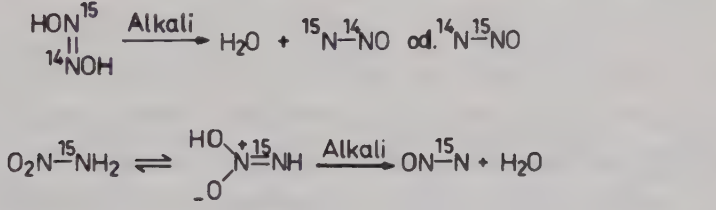
5

Außerdem werden Nitramine in neuerer Zeit als Unkrautvertilgungsmittel [9] und als Pflanzenwuchsstoffe eingesetzt [10,11].

Auf elegante Art und Weise konnte CLUSIUS [12] die zunächst zweifelhafte Konstitution des Nitramids (I: R=R'=H) aufklären, indem er eines der beiden Stickstoffatome mit ^{15}N markierte.

Besäße das Nitramid (I: R=R'=H) die Struktur der unterdisalpetrigen Säure, so sollte beim alkalischen Zerfall ein Gemisch der beiden Distickstoffmonoxide $^{15}N^{14}NO$ und $^{14}N^{15}NO$ auftreten. Bei unsymmetrischer Konstitution jedoch dürfte nur eines der beiden Distickstoffmonoxide anfallen.

Aus der Isotopenverteilung des entwickelten Distickstoffmonoxids geht hervor, daß Nitramid nur in der unsymmetrischen oder in der zu dieser tautomeren Form vorliegen kann (Schema 1).

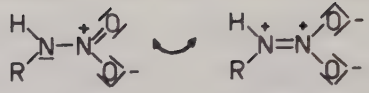


Schema 1

Röntgenuntersuchungen am Äthylenbisnitramin (5) lassen ebenfalls auf die unsymmetrische Struktur für die nicht ionisierte Verbindung schließen, obwohl das Wasserstoffatom nicht lokalisiert werden kann [13]. Ähnliches wird in dem Dianion von 5, im Dimethylnitramin (I: R=R'=CH_3) und in tertiären Nitroverbindungen gefunden.

Die C-N-NO_2 Kette ist planar angeordnet und die N-N-Bindung auf 1,3 Å verkürzt [13]. Normalerweise beträgt der Abstand für eine N-N-Bindung, z.B. im Hydrazin etwa 1,46 Å [14].

Daraus ergibt sich, daß primäre Nitramine (I: R'=H) am besten durch die Grenzformeln 6a und 6b zu beschreiben sind,



6a 6b

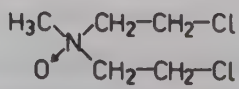
was auch durch relativ hohe Dipolmomente, beispielsweise des Dimethylnitramins (I: R=R'=CH_3) (4,5 D) [15], gestützt wird.

Medizinisch und pharmakologisch werden Nitramine oder ihre Abkömmlinge bis heute nicht angewendet.

Nach Untersuchungen von DRUCKREY und Mitarbeitern [16] führt Dimethylnitramin (I: R=R'=CH_3) in relativ hohen Dosen von 40 g/kg Körpergewicht zu cystischen Veränderungen in der Leber, in einigen Fällen entstehen Nierentumoren.

Im Gegensatz dazu ist sein formales Reduktionsprodukt, das Dimethylnitrosamin, als stark und selektiv wirkendes Carcinogen bei Mensch und Tier bekannt. Bei oraler Gabe kann z.B. im Rattenorganismus Leberkrebs erzeugt werden.

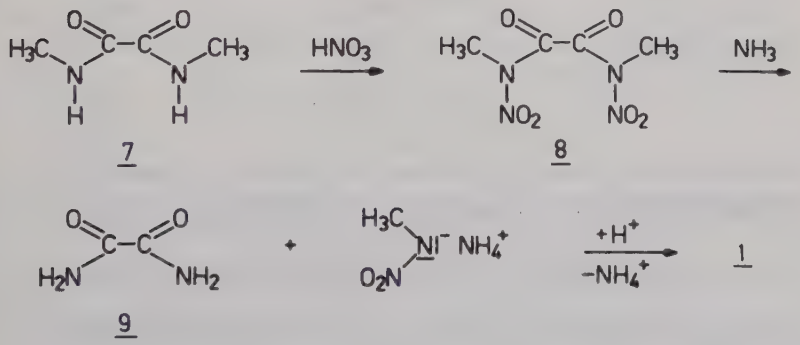
Das als Mittel bei der Behandlung von chronisch-myeloischen und lymphatischen Leukaemien, Lymphogranulomatose und Polycythämie erwähnte Nitramin oder Mitomen entspricht nicht der Formel I, sondern ist ein Aminoxid folgender Struktur:



2. Darstellung von Methyl- und Äthylnitramin

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, lassen sich primäre Nitramine nicht durch direkte Nitrierung der entsprechenden Amine gewinnen.

Eine einfache und ergiebige Methode ist die von FRANCHIMONT [17]. Man synthetisiert N,N'-Dimethyloxamid (7) aus Methylamin und Oxalylchlorid und nitriert mit konz. rauchender Salpetersäure zum N,N'-Dimethyl-N,N'-dinitro-oxamid (8), das mit wäßrigem Ammoniak zum Ammoniumsalz des Methylnitramins und Oxamid (9) gespalten werden kann. Beim Ansäuern erhält man das freie Methylnitramin (1) (Schema 2).



Schema 2

Ich wandelte diese Methode zur Darstellung von 1 ab, indem ich zunächst Dimethyloxamid (7) aus Oxalsäurediäthylester und wäßriger Methylaminlösung synthetisierte und dies anschließend mit 96proz. rauchender Salpetersäure zu 8 nitrierte.

8 unterwarf ich danach einer Aminolyse mit wäßriger Methylaminlösung anstelle von wäßrigem Ammoniak und erhielt somit in einem Kreisprozeß das gewünschte Methylnitramin (1) nach

dem Umkristallisieren aus Äther in 96proz. Ausbeute (bezogen auf das eingesetzte Dimethyloxamid (7)). Das Ausgangsmaterial 7 konnte ich in 97proz. Ausbeute zurückgewinnen.

Im Protonenresonanzspektrum liegt die Methylgruppe als Singulett bei δ = 3,23 ppm und das einzelne Proton am Stickstoff bei δ = 9,79 ppm (Abb. 1).

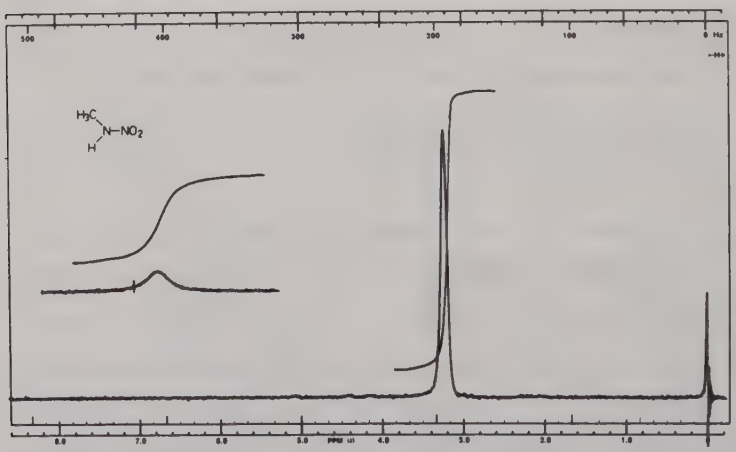


Abb. 1 : ^{1}H-NMR-Spektrum von Methylnitramin in $CDCl_3$

Das auf gleichem Wege darstellbare Diäthyloxamid konnte ich ebenfalls zum Dinitroderivat nitrieren. Die anschließende Aminolyse gelang mir jedoch mit Äthylamin nicht, wohl aber mit Methylamin, so daß ich wenigstens Dimethyloxamid (7) zurückerhalten konnte.

Äthylnitramin (10) vom Sdp. $_{0,03}$ = 48-50° fiel nach der Destillation in 89proz. Ausbeute an.

Im Protonenresonanzspektrum von 10 liegt die Äthylgruppe mit einem Triplett bei δ = 1,23 ppm und einem Quadruplett

bei δ = 3,58 ppm. Das einzelne Proton am Stickstoff erscheint als Singulett bei δ = 9,80 ppm (Abb. 2).

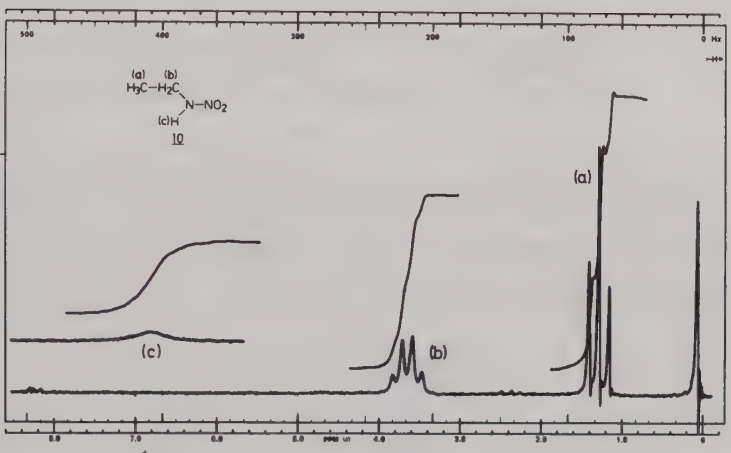


Abb. 2 : ^{1}H-NMR-Spektrum von Äthylnitramin in $CDCl_3$

3. Alkylierungen von Nitraminen

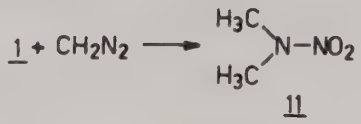
3.1. Methylierung von Methylnitramin mit Diazomethan

Methylierungen mit Diazomethan haben seit den Untersuchungen von ARNDT [18] eine erhöhte Bedeutung erlangt, da sie, abgesehen von einer schonenden Einführung der Methylgruppe, eine Aussage zum ambidenten Charakter entsprechend gebauter Moleküle erlauben.

LAMBERTON und Mitarbeiter [19,20] erhielten bei der Methylierung des Silbersalzes von 1 Dimethylnitramin 11 und die Isomeren 12 und 13 (Schema 3).

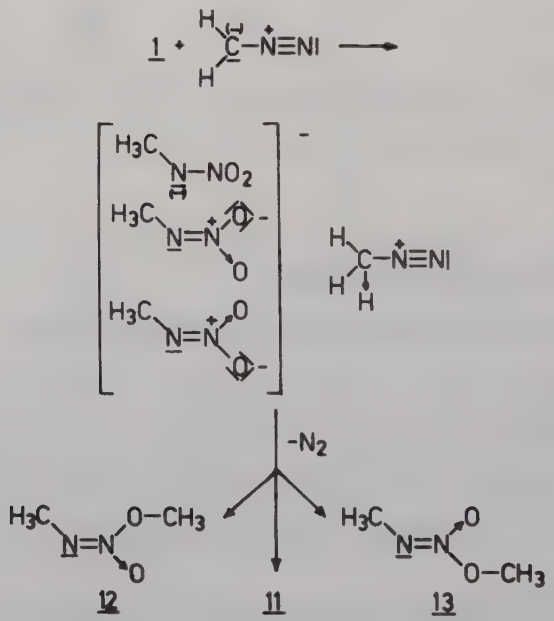
Bei der Umsetzung des Natriumsalzes von 1 mit Methyljodid entsteht nach meinen Erfahrungen nur 11.

Zu den gleichen Ergebnissen gelangten DEGNER und PECHMANN [21] bei der Umsetzung äquivalenter Mengen von Methylnitramin 1 und Diazomethan.



11

Da auch diese Umsetzung zu einem Gemisch von 11, 12 und 13 führen sollte, wiederholte ich ihre Versuche und wertete sie protonenresonanzspektroskopisch aus (Schema 3).



Schema 3

Die Reaktion wurde in ätherischer Lösung mit der doppelten Menge Diazomethan ausgeführt, um schon im Rohprodukt die Anwesenheit von nicht umgesetztem Methylnitramin (1) auszuschließen. Nach der Zerstörung des Diazomethanüberschusses mit Eisessig nahm ich von dem Rohprodukt ein Protonenresonanzspektrum in Deuterochloroform auf (Abb. 3).

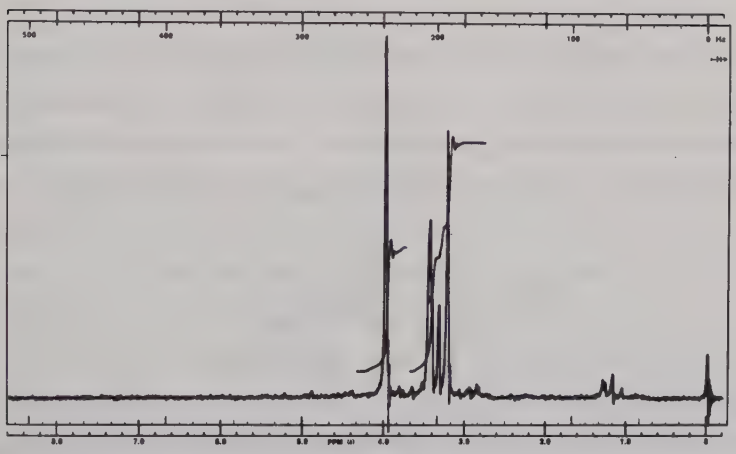


Abb. 3 : ^{1}H-NMR-Spektrum des Umsetzungsrohproduktes von Methylnitramin mit Diazomethan in $CDCl_3$. In CCl_4 verschiebt sich die Lage der Peaks.

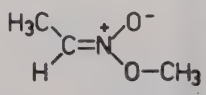
Im Spektrum erscheinen die O-Methylgruppen der Verbindungen 12 und 13 als Singulett bei δ = 3,96 ppm. Das Singulett bei δ = 3,43 ppm ist der N,N-Dimethylgruppe von 11 zuzuordnen. Die beiden Singuletts bei δ = 3,33 ppm und δ = 3,23 ppm geben die N-CH_3-Gruppen von 12 und 13 wieder, wobei das Singulett bei δ = 3,23 ppm immer stärker ausgeprägt ist als das bei δ = 3,33 ppm. Die Summe der Integrale über diesen beiden

Singuletts entspricht dem Integral über dem Signal bei δ = 3,96 ppm.

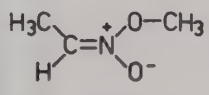
Nach LAMBERTON und YUSUF [20] ist das Singulett bei δ = 3,33 ppm dem cis-O-Methyl-N-methylnitramin (12) und das Singulett bei δ = 3,23 ppm dem trans-O-Methyl-N-methylnitramin (13) zuzuordnen.

Diese Befunde decken sich mit den Ergebnissen von KARABATSOS und TALLER [22] an den ähnlich gebauten N-Nitrosaminen.

KORNBLUM und BROWN [23] hingegen konnten an den isomeren Methylnitroestern IIa und IIb des Nitroäthans, die ebenfalls in diesen Problemkreis hineingehören, keine genaue Zuordnung der Stellung der Methylgruppe zur Methoxygruppe treffen.



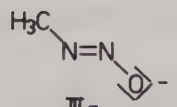
IIa



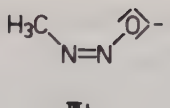
IIb

Im Gegensatz dazu bestimmten GREE und CARRIE [24] die Konfiguration methylierter Nitronsäureisomerer, indem sie diese an Maleinsäureanhydrid und andere aktivierte Olefine zu den zugehörigen Isoxazolidinen addierten. Ihre Angaben entsprechen denen von LAMBERTON und KARABATSOS.

MÜLLER und Mitarbeiter [25] schließlich klärten durch Röntgenstrukturanalyse die Konfiguration der beiden isomeren Methyldiazotate IIIa und IIIb. Nach protonenresonanzspektroskopischen Untersuchungen von SUHR [26] lag die Methylgruppe der cis-Form IIIb bei höherem Feld, was die Resultate obiger Autoren bestätigt.



IIIa



IIIb

Damit dürfte weitgehend sichergestellt sein, daß beim Vorliegen der Strukturen 13 und IIIb die Signale der N-Alkyl-Protonen bei höherem Feld erscheinen.

Aus dem Kernresonanzspektrum in Abb. 3 ergibt sich weiterhin, daß das Methylierungsprodukt zu etwa 60 % aus 12 und 13 und nur zu 40 % aus 11 besteht.

Destillierte ich 10,0 g Rohprodukt im Wasserstrahlvakuum über eine Vigreux-Kolonne, so erhielt ich 5,4 g eines Gemisches der beiden cis-trans-O-Methyl-N-methylnitramine 12 und 13, in dem lt. ^{1}H-NMR-Spektrum Spuren von N,N-Dimethylnitramin (11) nachweisbar waren.

Dieses Gemisch bestand zu etwa 75 % aus trans-O-Methyl-N-methylnitramin (13) und zu 25 % aus cis-O-Methyl-N-methylnitramin (12).

Eine Trennung beider Formen bereitete Schwierigkeiten. So zersetzten sich 12 und 13 bei der d.c.-Trennung auf Aluminiumoxid-Platten Merck (neutral) mit dem Fließmittel Benzol/Essigester. Die Zersetzungsprodukte konnte ich nicht isolieren.

In geringer Ausbeute erhielt ich dagegen reines trans-O-Methyl-N-methylnitramin (13) vom Sdp. 76° durch Destillation des obigen Isomerengemisches bei Normaldruck über eine Vigreux-Kolonne.

Dies deutet darauf hin, daß sich das cis-Produkt 12, das bei der kinetisch gesteuerten Methylierungsreaktion neben 13

entsteht, bei der Destillation völlig in das thermodynamisch stabilere 13 umlagert.

Das in Kohlenstofftetrachlorid aufgenommene ^{1}H-NMR-Spektrum von 13 zeigt ein Singulett bei δ = 3,99 ppm, das den O-CH_3-Protonen entspricht, und ein Singulett bei δ = 3,20 ppm, das der N-CH_3-Gruppe zuzuordnen ist (Abb.4).

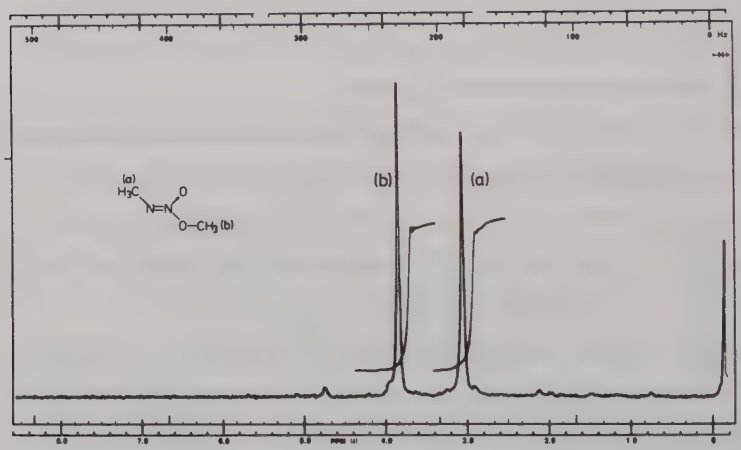
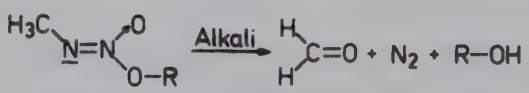


Abb. 4 : ^{1}H-NMR-Spektrum des trans-O-Methyl-N-methyl-nitramins (13) in CCl_4. (siehe auch Abb.3)

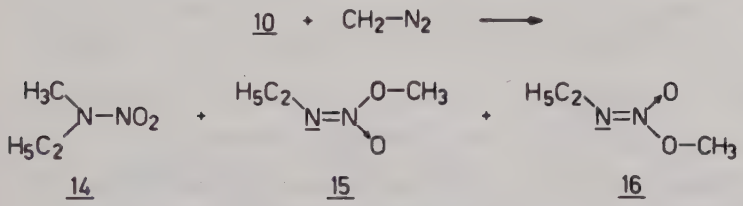
Qualitativ konnte ich das Sauerstoff-methylierte Produkt 13 außer durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie durch seine Zersetzung im Alkalischen nachweisen und den entstehenden Formaldehyd mit Chromotropsäure identifizieren (LAMBERTON [19]) (Schema 4). Hierbei soll dieser aus der N-CH_3-Gruppe stammen.



Schema 4

Methylierung von Äthylnitramin mit Diazomethan

Prinzipiell gleiche Ergebnisse erhielt ich bei der Umsetzung von Äthylnitramin (10) mit Diazomethan (Schema 5):



Schema 5

Aus Abb.5 lassen sich etwa 70 % O-Methyl-N-äthylnitramin 15 und 16 neben 30 % N-Methyl-N-äthylnitramin (14) errechnen.

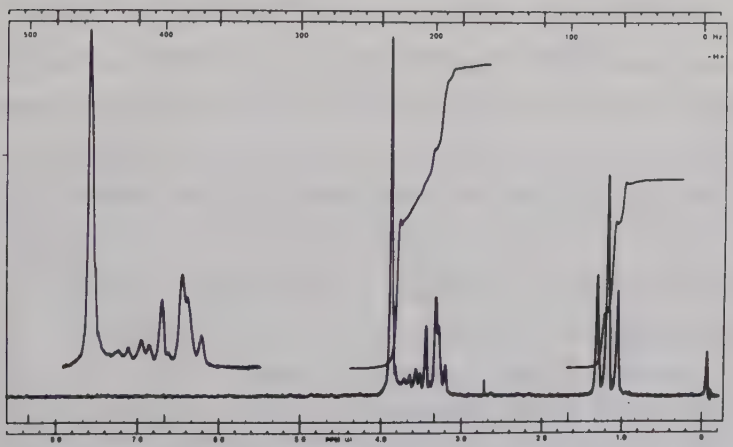


Abb. 5 : ^{1}H-NMR-Spektrum des Umsetzungsrohproduktes von Äthylnitramin mit Diazomethan in CCl_4

Eine eindeutige Zuordnung der Peaks zwischen δ = 3,20 ppm und δ = 3,80 ppm, die Auskunft über den Einfluß des vergrößerten Alkylrestes auf die Isomerenverteilung hätte geben können, erscheint an Hand des ^{1}H-NMR-Spektrums des Rohproduktes (Abb.5) zunächst schwierig, denn ein Beweis für das Vorhandensein beider cis-trans-Isomerer 15 und 16 ist infolge der Gleichheit der Lage der O-CH_3-Signale eventuell nur aus den Quadrupletts der hier liegenden -CH_2-N-Gruppierungen ableitbar.

Allerdings konnte ich durch ein Entkopplungsexperiment (Einstrahlen bei δ = 1,26 ppm) die Quadrupletts der drei Isomeren 14, 15 und 16 in je ein kleines Singulett bei δ = 3,82 ppm (CH_2-Gruppe der Verbindung 14), ein großes Singulett bei δ = 3,42 ppm (CH_2-Gruppe von 16) und ein kleines Singulett bei δ = 3,60 ppm (CH_2-Gruppe von 15) auflösen. Beim Spreizen (Sweep Width 100 Hz.) war das Triplett bei δ = 1,24 ppm in drei wenig unterschiedliche Tripletts aufzulösen, was die Anwesenheit aller drei Isomeren 14, 15 und 16 zusätzlich bestätigt.

Bei der Destillation des Rohproduktes im Wasserstrahlvakuum waren das thermodynamisch stabilere trans-O-Methyl-N-äthylnitramin (16) vom Sdp.$_{12}$ = 32° in 53proz. Ausbeute und N-Methyl-N-äthylnitramin (14) vom Sdp.$_{12}$ = 77-78° in 24proz. Ausbeute eindeutig identifizierbar.

16 besitzt im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ = 1,24 ppm ein Triplett; bei δ = 3,42 ppm ein Quadruplett. Die Integralverhältnisse verhalten sich wie 3:2. Beide lassen sich der N-CH_2-CH_3-Gruppe zuweisen. Die -O-CH_3-Gruppe erscheint als Singulett bei δ = 3,90 ppm (Abb.6).

Das N-methylierte Derivat 14 besitzt ein Singulett bei δ = 3,37 ppm (N-CH_3-Gruppe). Die N-CH_2-CH_3-Gruppierung erscheint mit einem Triplett bei δ = 1,24 ppm und einem Quadruplett bei δ = 3,83 ppm im Integralverhältnis 3:2 (Abb.7).

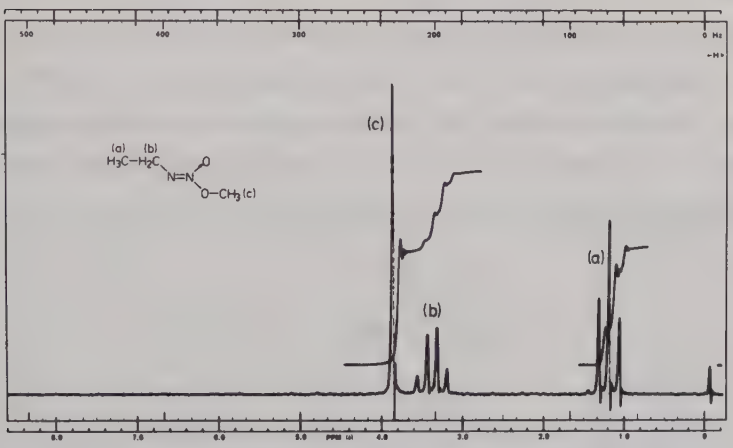


Abb. 6 : ^{1}H-NMR-Spektrum des trans-O-Methyl-N-äthylnitramins (16) in CCl_4

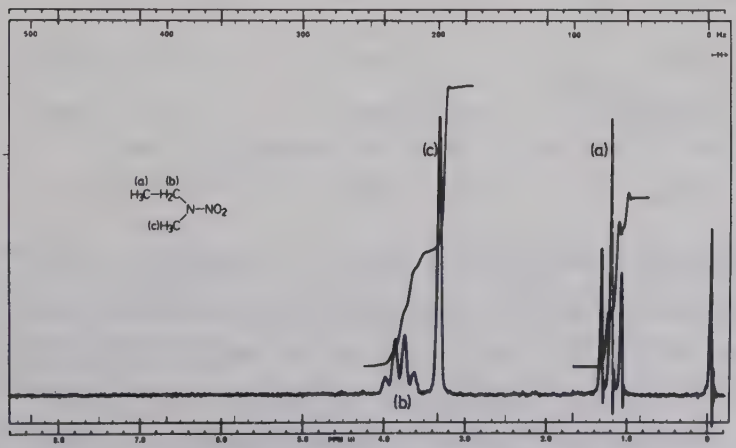
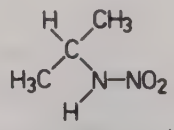


Abb. 7 : ^{1}H-NMR-Spektrum des N-Methyl-N-äthyl-nitramins (14) in CCl_4

Aus diesen Befunden errechnet sich etwa ein cis/trans Verhältnis von 3:7.

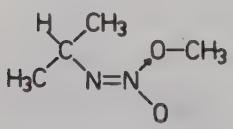
Zur Bestätigung dieser Versuche methylierte ich das Natriumsalz von 10 mit Methyljodid in äthanolischer Lösung und erhielt nur 14 in 50proz. Ausbeute.

Zur weiteren Abklärung der Zuordnung der cis-trans Isomeren methylierte ich nun Isopropylnitramin (IV)mit Diazomethan, denn dabei müßte die Reaktion auf Grund der Raumerfüllung des Isopropylrestes noch stärker zugunsten der trans-O-Alkylierung ablaufen können als bei 1 und 10.

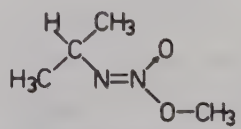


IV

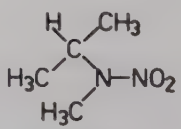
Es sollten theoretisch analog 1 und 10 sowohl die beiden cis-trans-O-methyl-Derivate IVa und IVb - IVa stark benachteiligt - als auch das N-Methylderivat IVc entstehen.



IVa



IVb



IVc

Das ^{1}H-NMR-Spektrum Abb.8 zeigt ein großes Dublett mit dem Schwerpunkt bei δ = 1,22 ppm und ein kleines mit dem Zentrum bei δ = 1,24 ppm (Ausschnitt 250 Hz.). Spreizte ich nun beide Dubletts um das Zehnfache (Sweep Width 50 HZ), so war auch das große Dublett schwach aufgespalten. (Ein weiteres Dublett geringerer Intensität bei höherer Feldstärke)

Ein großes Singulett bei δ = 3,95 ppm ist den O-CH_3-Gruppen von IVa und IVb zuzuordnen, ein kleines bei δ = 3,25 ppm der N-CH_3-Gruppe von IVc.

Das kleine Dublett bei δ = 1,24 ppm kann ich auf Grund des Intensitätsverhältnisses gegenüber den N-CH_3-Protonen bei δ = 3,25 ppm den Methylresten der Isopropylgruppe von IVc zuweisen. Das einzelne Proton der Isopropylgruppe erscheint als Septett bei δ = 5,03 ppm (Abb.8 u. 10).

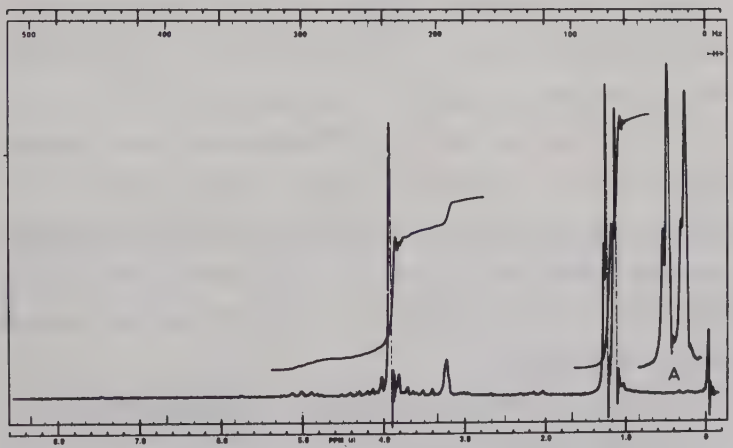


Abb. 8 : ^{1}H-NMR-Spektrum des Umsetzungsrohproduktes von Isopropylnitramin mit Diazomethan in $CDCl_3$
A) Ausschnitt: Sweep Width 250 Hz

Weiterhin enthält das Spektrum ein aufgespaltenes Signal geringer Intensität im Bereich von δ = 4,3 ppm, das nach den Literaturangaben [19, 20, 22-26] dem cis-O-Methyl-N-isopropylnitramin (IVa) zuzuweisen wäre. Nach der Intensität müßte zu diesem Signal das durch Spreizung (Sweep Width 50 Hz) bei höherem Feld gefundene Dublett gehören (S.16).

Ein weiteres aufgespaltenes Signal des einzelnen Protons der Isopropylgruppe bei δ = 3,95 ppm, welches unter dem Singulett der O-Methylgruppen liegt, entspricht demnach dem trans-O-Methyl-N-isopropylnitramin (IVb). Hierzu gehört das große Dublett bei δ = 1,22 ppm.

Durch Entkoppeln (Einstrahlen bei δ = 1,23 ppm) konnte ich die drei Signale bei δ = 5,03 ppm, 4,3 ppm und 3,95 ppm in jeweils 3 Singuletts auflösen. Das deutet ebenfalls auf die Anwesenheit der drei Isomeren IVa, IVb und IVc hin.

Auf Grund der bisherigen Diskussion des ^{1}H-NMR-Spektrums des Umsetzungsrohproduktes sollte sehr viel IVb neben wenig IVa und IVc entstanden sein.

Bei der Destillation des Rohproduktes über eine Vigreux-Kolonne erhielt ich in 65proz. Ausbeute IVb als eine Flüssigkeit, die bei δ = 1,22 ppm ein Dublett der CH_3-Gruppen der Isopropylgruppe zeigt, bei δ = 3,95 ppm ein Singulett der O-CH_3-Gruppe und darunter bei δ = 3,95 ppm das einzelne Isopropylproton (Abb.9).

Der verbleibende Rückstand enthielt ein Gemisch etwa gleicher Anteile IVa und IVc.

Bei der nochmaligen Destillation dieses Rückstandes erhielt ich IVc in 10proz. Ausbeute bezogen auf den ursprünglichen Ansatz (Abb.10).

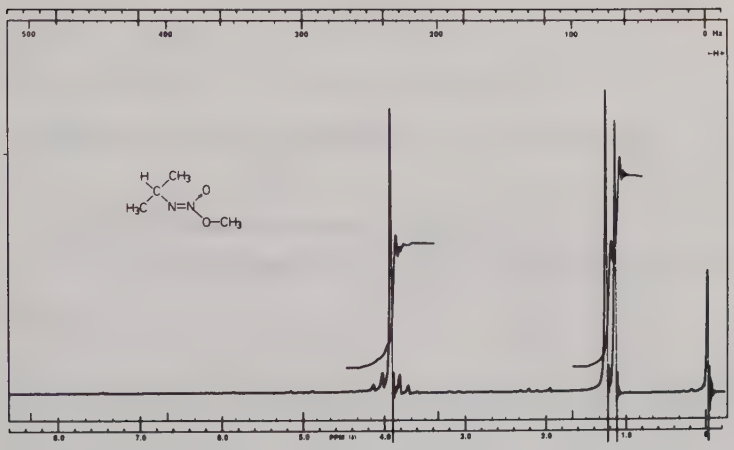


Abb. 9 : ^{1}H-NMR-Spektrum des trans-O-Methyl-N-isopropylnitramins in $CDCl_3$

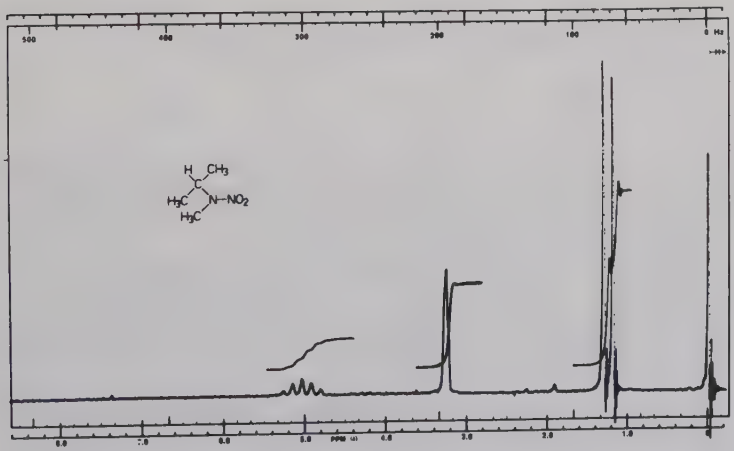


Abb. 10 : ^{1}H-NMR-Spektrum des N-Methyl-N-isopropylnitramins in $CDCl_3$

IVa, das im Rückstand außer IVc keine fremden Signale enthielt, konnte ich nicht sauber isolieren, weil es zu IVb iso-

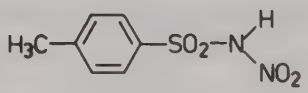
merisierte.

So enthielt schon die erste Fraktion neben IVa zu etwa 30 % IVb (lt. Protonenresonanzspektrum), und ich konnte durch 1/2 stdg. Erhitzen auf 100° IVa vollständig in IVb überführen.

Es entsteht also wieder durch Energiezufuhr ausschließlich das thermodynamisch stabilere Produkt IVb.

Methylierung von N-Nitro-p-toluolsulfonamid mit Diazomethan

Im Anschluß an die N-Alkylnitramine untersuchte ich ein N-Acylnitramin, um festzustellen, ob auch dies ambidentes Verhalten zeigt.



17

17 stellte ich durch Nitrieren von p-Toluolsulfonamid nach GILLIBRAND und LAMBERTON [27] dar.

Das Rohprodukt fiel als gelbes Öl an, das beim Unterkühlen in flüssigem Stickstoff und Reiben mit einem Glasstab farblose Kristalle bildete.

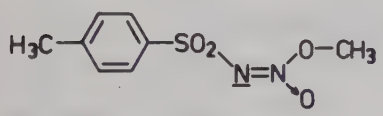
17 behandelte ich mit Diazomethan in ätherischer Lösung, indem ich es zu der doppelten Menge Diazomethan hinzufügte und unter Eiskühlung 12 Stunden lang rühren ließ.

Nach dem Entfernen des Äthers erhielt ich ein nahezu farbloses Öl, von dem ich sofort ein ^{1}H-NMR-Spektrum in Kohlen-

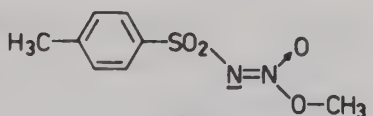
stofftetrachlorid aufnahm. Dies zeigt drei Singuletts bei δ = 2,42 ppm, δ = 3,65 ppm und δ = 3,95 ppm im Integralverhältnis 15:14:1.

Die Phenylprotonen erscheinen als A_2B_2-System mit den Zentren bei δ = 7,35 ppm und δ = 7,85 ppm. Im Offset ist erwartungsgemäß das Proton des freien N-Nitro-p-toluolsulfonamids nicht mehr vorhanden.

Während das Singulett bei δ = 2,42 ppm eindeutig der Methylgruppe am Phenylring zukommt, können die beiden Signale bei δ = 3,65 ppm und δ = 3,95 ppm mit dem Intensitätsverhältnis 14:1 einem Gemisch aus N-Alkyl- 19 und O-Alkylprodukt 18a oder 18b zugewiesen werden, weil nach den bisherigen Befunden die $O-CH_3$-Signale immer zusammenfallen.



18a



18b

Wenn man von der Lage der $O-CH_3$-Gruppe bei δ = 3,95 ppm einmal absieht, so sollte ein IR-Spektrum Aufschluß über die Zusammensetzung der Isomeren geben können. Im IR-Spektrum (Abb.11) erscheint bei 1557 cm^{-1} und 1287 cm^{-1} die symmetrische und asymmetrische NO_2-Schwingung, was für die überwiegende Anwesenheit von 19 spricht.

Um das flüssige Rohprodukt zu reinigen, versuchte ich eine Destillation an der Ölpumpe. Selbst bei einem Druck von 0,02 Torr und einer Badtemperatur von 220° gelang die Destillation nicht, es trat lediglich Verfärbung ein, beim Erkalten kristallisierte die Substanz spontan aus.

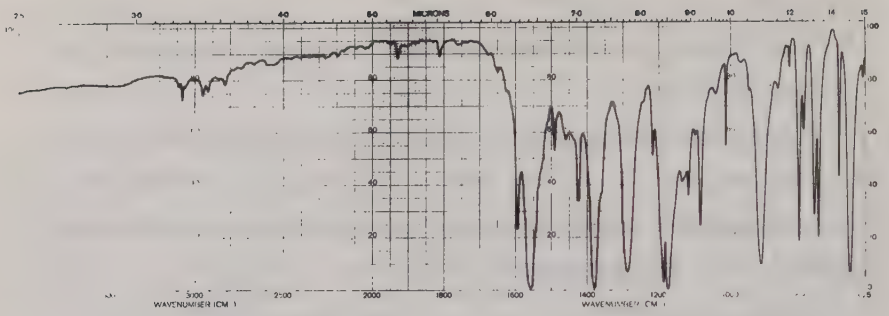
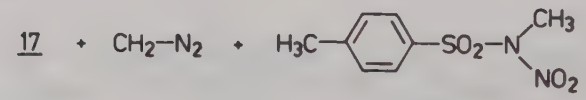


Abb. 11 : IR-Spektrum (Film) des Rohproduktes von 17

Um zu sehen, ob infolge der Verfärbung Zersetzung eingetreten war, nahm ich nochmals ein Protonenresonanzspektrum in Kohlenstofftetrachlorid auf (Abb.12). Das Signal bei



19

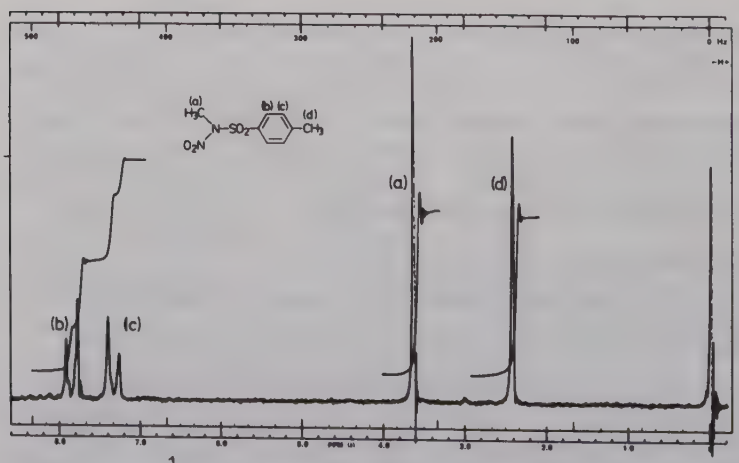
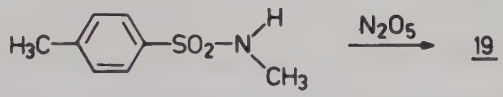


Abb. 12 : ^{1}H-NMR-Spektrum von N-Methyl-N-nitro-p-toluolsulfonamid (19) in CCl_4

δ = 3,95 ppm war verschwunden, somit hatte sich offensichtlich das O-Methylderivat 18a oder 18b zersetzt.

Das Kristallisat 19 ließ sich aus Äthanol analysenrein in 79proz. Ausbeute gewinnen.

Die Ergebnisse wurden durch unabhängige Synthese bestätigt, indem ich N-Methyl-p-toluolsulfonamid (20) darstellte und dies in eindeutiger Reaktion mit Distickstoffpentoxid [57] zu 19 umsetzte.



20

Das Sauerstoff-Isomere, das bei der oben angegebenen Umsetzung mit Diazomethan offensichtlich nur in ganz geringer Menge angefallen war und sich bei der Destillation zersetzte, war demnach nicht zu isolieren. Allgemein scheint also bei der Umsetzung von Diazomethan mit Acylnitraminen N-Methylierung vorzuherrschen.

GILLIBRAND und LAMBERTON [27] erhielten bei der Methylierung des Silbersalzes von 17 mit Methyljodid in Äther, bzw. Dioxan ebenfalls lediglich 19, bei der Umsetzung des Silbersalzes von 17 mit Benzylchlorid jedoch erhielten sie in geringer Ausbeute das N-Benzylderivat neben viel O-Benzylderivat.

3.2. Umsetzungen von Alkylhalogeniden mit Methyl- und Äthylnitramin

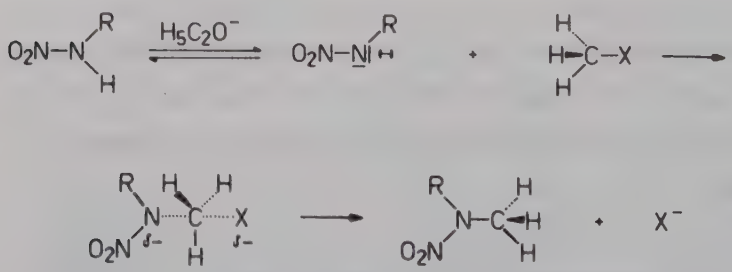
Die Alkylierung primärer Nitramine mit Alkylhalogeniden stellt eine wichtige Methode für ihre Strukturaufklärung und die ihrer Salze dar. Schon die ersten Untersuchungen auf diesem Gebiet zeigten, daß oft Gemische von Stickstoff- und Sauerstoff-alkylierten Produkten auftreten (siehe auch Kap. 3.1.).

Die Richtung des Angriffs hängt von der Art des Kations, vom Lösungsmittel und vom Alkylierungsmittel ab.

Silbersalze liefern hauptsächlich Sauerstoff-alkylierte Produkte [28], während Natrium- oder Kaliumsalze vorzugsweise Stickstoff-alkylierte Produkte ergeben sollen [29,30,31].

Mit einfachen Alkylhalogeniden

Einfache Alkylhalogenide reagieren mit Nitramin-Natrium nach einem S_N2 Mechanismus (Schema 6).



Schema 6

Ich erhielt unter den oben angegebenen Bedingungen aus Nitramin-Natrium in äthanolischer Lösung ausschließlich Stickstoff-alkylierte Produkte.

Dies ist aus der Sicht des Pearson-Konzeptes [32] nicht verwunderlich, da durch Solvatation der Nitro-Sauerstoffatome in dem Lösungsmittel Äthanol der Angriff der schwachen Säure Alkylkation am Stickstoff im Vordergrund stehen sollte.

Eine weitere Deutung für die Abwesenheit Sauerstoff-alkylierter Produkte könnte ein Hinweis von LAMBERTON und NEWTON [19] sein, nach dem im alkalischen Medium sehr leicht eine Zersetzung Sauerstoff-alkylierter Produkte eintritt, wenn nur zwei α-ständige Wasserstoffatome vorhanden sind (s.S. 12).

Da ich zur Vervollständigung der Reaktion jeweils drei bis fünf Stunden lang am Rückflußkühler erhitzte und geringe Spuren von überschüssigem Alkali nicht ausschließen konnte, sollte diese Möglichkeit zur Erklärung der Abwesenheit Sauerstoff-alkylierter Produkte gleichfalls in Betracht kommen.

Tabelle 1 gibt Alkylierungen mit Allylbromid und 1,2-Dibromäthan wieder.

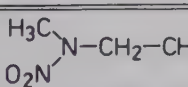
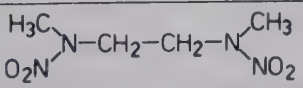
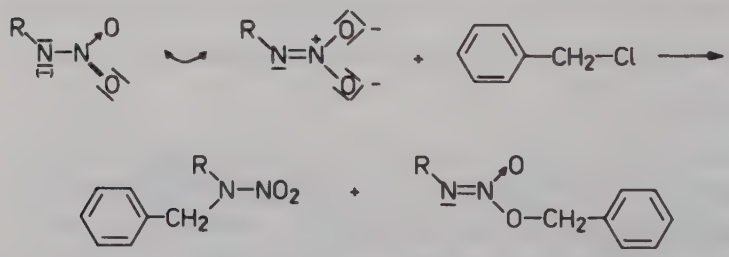
Nr.	Formel	Sdp./Fp.	Ausbeute
21		Kp.: 0,05/ 33-34°	79%
22		35-36°	63%

Tabelle 1

Umsetzungen mit sekundären und tertiären Alkylhalogeniden gelangen mir nicht. So konnte ich weder Isopropylchlorid noch sek. Butylchlorid mit den Natriumsalzen von 1 oder 10 zur Reaktion bringen. Der Grund dafür dürfte wohl in sterischer Hinderung zu suchen sein.

3.2.1. Alkylierungen von Methyl- und Äthylnitramin mit ringsubstituierten Benzylhalogeniden

Bei der Umsetzung von Benzylchlorid mit dem Natriumsalz von 1 in Äthanol (Schema 7) ließ sich im Rohprodukt protonenresonanzspektroskopisch ein Gemisch aus etwa 4 Teilen N-Benzyl- (23) und einem Teil O-Benzyl-Derivat (24) nachweisen, wobei offenbar nur trans-O-Benzylprodukt entstanden war, da ich neben den Signalen des N-Benzylderivates nur ein einziges $-N-CH_3$ bzw. $-N-CH_2-$ Signal in 24 und 26 erhielt +).



R= $-CH_3$: 23 und 24
R= $-C_2H_5$: 25 und 26

Schema 7

+) Bei allen weiteren Untersuchungen konnte ich keine cis/trans-Isomeren feststellen. Es fielen lediglich die trans-Verbindungen an. (s.S. 11)

Durch fraktionierte Destillation an einer Vigreux-Kolonne konnte ich das O-Benzyl-N-methylnitramin (24) vom Sdp.: $_{0,05}$= 56° in 14proz. Ausbeute von dem unterhalb von 20° erstarrenden N-Benzyl-N-methylnitramin (23) trennen, wie Abb. 13 und 14 zeigen sollen.

So besitzt das Stickstoff-alkylierte Derivat 23 ein Singulett für die N-CH_3 Protonen (a) bei δ = 3,22 ppm, das Singulett der CH_2-Gruppe (b) erscheint bei δ = 4,85 ppm, die Phenylprotonen (c) bilden ein Singulett bei δ = 7,25 ppm.

Im Gegensatz dazu erscheinen im Sauerstoff-alkylierten Derivat 24 die N-CH_3 Protonen (a) als Singulett bei δ = 3,05 ppm, die CH_2-Protonen (b) bei δ = 5,25 ppm als Singulett und die Phenylprotonen (c) bei δ = 7,28 ppm.

Bei der Umsetzung des Natriumsalzes von 10 mit Benzylchlorid (Schema 7) war das Stickstoff-alkylierte Derivat 25 vom Sdp.: $_{0,05}$ = 83-84° in 41proz. Ausbeute zu erhalten.

Das Sauerstoff-alkylierte Produkt 26 konnte ich auch nach mehrfacher Destillation nicht sauber isolieren. Es enthielt stets Spuren von Benzaldehyd, der nur aus 26 selbst stammen konnte.

Im Protonenresonanzspektrum des Rohproduktes waren jeweils Stickstoff- 25 und Sauerstoff-alkyliertes Produkt 26 nachweisbar, aber kein Benzaldehyd.

Dieses Ergebnis veranlaßte mich, Untersuchungen über die Entstehung des Benzaldehyds anzustellen. Zu diesem Zwecke brachte ich verschieden substituierte Benzylhalogenide mit den Natriumsalzen von 1 und 10 in äthanolischer Lösung zur Reaktion.

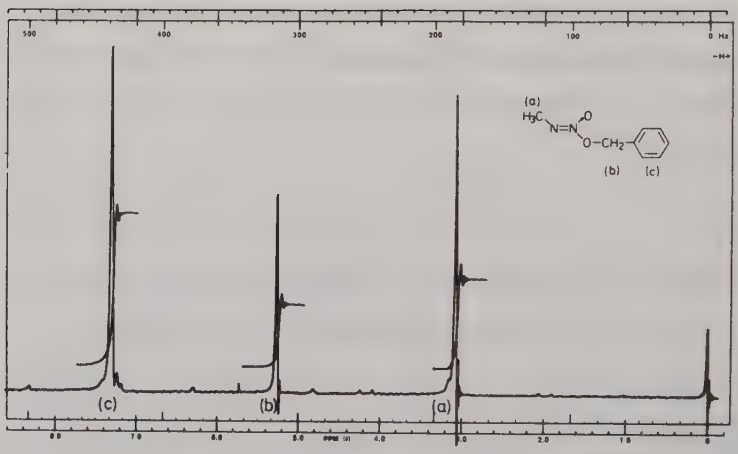


Abb. 13 : ^{1}H-NMR-Spektrum des trans-O-Benzyl-N-methylnitramins (24) in CCl_4

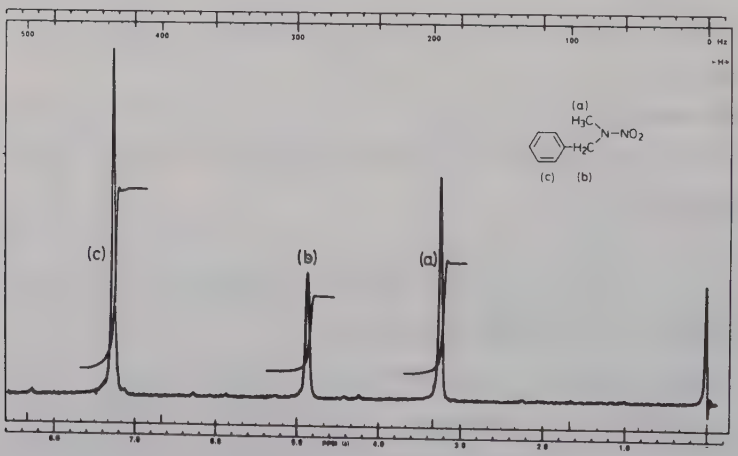
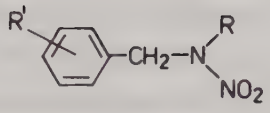


Abb. 14 : ^{1}H-NMR-Spektrum des N-Benzyl-N-methylnitramins (23) in CCl_4



Nr.	R	R'	Sdp./Fp.	Rohprodukt O:N-Alkylierung (lt. NMR)	n_D^{20}	Ausbeute
23	$-CH_3$	4-H	Kp: 0,05 94-96°	1:4	1,5528	67%
25	$-C_2H_5$	4-H	Kp: 0,05 83-84°	1:2,3	1,5423	41%
27	$-CH_3$	4-CH_3	Kp: 0,02 88-90°	1:4	1,5440	62%
28	$-CH_3$	4-CN	60-61°	1:5,5		75%
29	$-C_2H_5$	4-CN	65-66°	1:2,5		48%
30	$-CH_3$	4-Br	70-71°	1:7		86%
31	$-C_2H_5$	4-Br	Kp: 0,05 118-120°	1:2,5	1,5746	60%
32	$-CH_3$	4-NO_2	72-73°	1:7		87%
33	$-C_2H_5$	4-NO_2	60-61°	1:3		45%
34	$-CH_3$	2-Br	Kp: 0,02 100-101°	1:10	1,5885	73%
35	$-CH_3$	2,4,6-tri-CH_3	60-61°	Kein O-alkyl. Produkt entstanden		50%
36	$-C_2H_5$	2,4,6-tri-CH_3	48-49°			23%

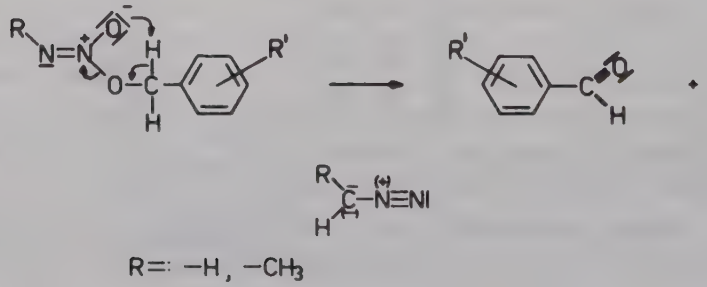
Tabelle 2

Wie Tab. 2 zeigt, enthielten die Rohprodukte der Umsetzungen nach den Protonenresonanzspektren immer Gemische von Sauerstoff- und Stickstoff-alkylierter Substanz. Daneben lagen stets Spuren der entsprechenden Benzyläthyl-äther vor, die in einer Konkurrenzreaktion mit dem Lösungsmittel entstanden waren.

Darüber hinaus verwundert es nicht, daß bei den Umsetzungen zwischen Methylnitramin (1) oder Äthylnitramin (10) und 2,4,6-Trimethylbenzylchlorid lediglich die N-alkylierten Verbindungen 35 und 36 anfielen, da der Angriff an der Nitrogruppe aus sterischen Gründen behindert sein sollte.

Bei der Destillation der Umsetzungsrohprodukte 27 bis 34 an der Ölpumpe konnte ich, je nachdem ob R eine Methyl- oder Äthylgruppe darstellte, in der Kühlfalle Diazomethan oder Diazoäthan über seinen Benzoesäureester nachweisen. Daneben isolierte ich die zugehörigen Benzaldehyde und verglich diese mit authentischem Material.

Der Mechanismus der Zersetzung sollte folgendermaßen zu formulieren sein (Schema 8):



Schema 8

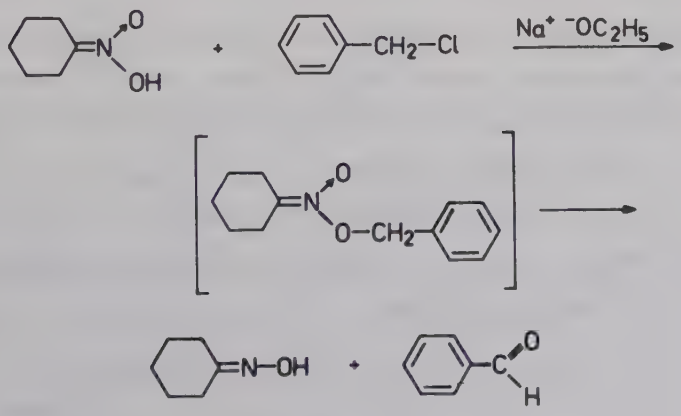
Eine explosionsartige Zersetzung des Diazoalkans beim Liegenlassen der Kühlfalle unter dem Abzug veranlaßte mich, die als Rohprodukte anfallenden Gemische auf einer Aluminiumoxidsäule mit Chloroform als Fließmittel zu trennen. Hierbei zersetzten sich jedoch die Sauerstoff-alkylierten Produkte. Aus diesem Grunde verzichtete ich auf eine weitere Untersuchung der Spaltungsreaktion.

Grundlegend anders verlief die Umsetzung unter den gleichen Bedingungen zwischen Methylnitramin und p-Methoxybenzylchlorid.

Ich konnte weder Stickstoff- noch Sauerstoff-alkyliertes Produkt isolieren. Statt dessen gewann ich p-Methoxybenzyläthyläther - aus p-Methoxybenzylchlorid und Äthanol - und Anisaldehyd.

Die Entstehung des Aldehyds sollte über das intermediär gebildete O-Benzylderivat nach Schema 8 möglich sein.

Eine Analogie findet diese Umlagerung übrigens in der Alkylierung sekundärer Nitroverbindungen und dem anschließenden Zerfall in Oxim und Aldehyd [33] (Schema 9).



Schema 9

p-Methoxybenzylchlorid ist als phenyloger Chlormethylmethyläther aufzufassen und sollte ebenso wie das Nitramin-Natrium in Äthanol wenigstens teilweise dissoziiert vorliegen.

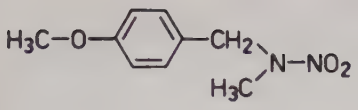
Nach dem PEARSON'schen Konzept [32] müßten auf Grund der stark dissoziierenden Wirkung protischer Lösungsmittel - hier Äthanol - auf α-halogenierte Äther mesomeriebegünstigte Carboxonium-Ionen gebildet werden, die im Gegensatz zu Alkylhalogeniden harte Säuren darstellen und nur mit den Sauerstoff-Atomen der Nitrogruppe oder mit dem Lösungsmittel selbst reagieren sollten. Eine Alkylierung am Stickstoff des Nitramin-Natriumsalzes sollte stark benachteiligt sein.

Als günstig für eine Alkylierung am Stickstoff könnten sich dipolar aprotische oder apolare Lösungsmittel erweisen, da sie das Natriumsalz des Methylnitramins nicht solvatisieren, wodurch die Blockierung der Sauerstoffe der Nitrogruppe durch Ionenassoziatbildung weitgehend erhalten bleibt.

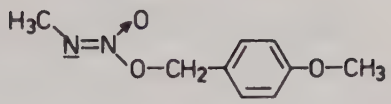
In Gegenwart von Benzol beobachtete ich überhaupt keine Reaktion. Die Ausgangsprodukte fielen quantitativ an.

In wasserfreiem Acetonitril jedoch erhielt ich in 35proz. Ausbeute analysenrein N-Methyl-N-p-methoxybenzylnitramin (37) (Abb.15).

Die $N-CH_3$ Protonen (a) bilden ein Singulett bei δ = 3,20 ppm, die Protonen der p-Methoxygruppe (d) ein Singulett bei δ = 3,72 ppm, die CH_2-Protonen (b) ein Singulett bei δ = 4,77 ppm und die Phenylprotonen (c) ein A_2B_2-System mit dem Zentrum bei δ = 6,76 ppm und 7,13 ppm.



37



38

Hierbei erhitzte ich in wasserfreiem Acetonitril kurz zum Sieden und ließ dann bei Raumtemperatur 5 Stunden lang rühren.

Laut Protonenresonanzspektrum lagen daneben im Rohprodukt etwa 20proz. O-Alkyl-Derivat 38 vor, die bei der Destillation an der Ölpumpe nach Schema 8 ebenfalls in p-Methoxybenzaldehyd und Diazomethan zerfielen.

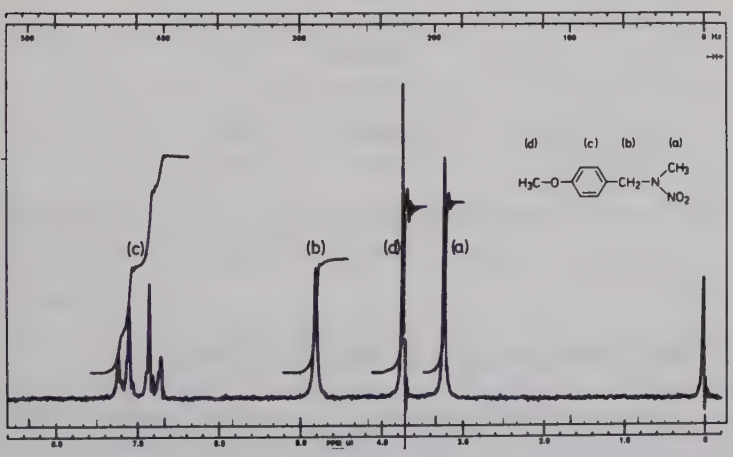
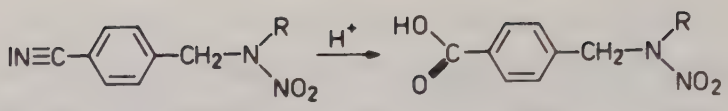


Abb. 15 : ^{1}H-NMR-Spektrum des N-Methyl-N-p-methoxybenzylnitramins (37) in CCl_4

Nach der Darstellung der N-Benzyl-N-methyl- und -äthylnitramine versuchte ich nun, die Verbindungen 28 und 29, die in der 4-Position eine Nitrilgruppe tragen, in Derivate umzuwandeln.



R= $-CH_3$: 39

R= $-C_2H_5$: 40

Durch 2stdg. Erhitzen am Rückflußkühler mit konz. Salzsäure erhielt ich die bisher unbekannten Carbonsäuren 39 und 40 (Tabelle 3).

Nr.	R	Fp.	Ausbeute
39	$-CH_3$	189-191°	73 %
40	$-C_2H_5$	160-161°	84 %

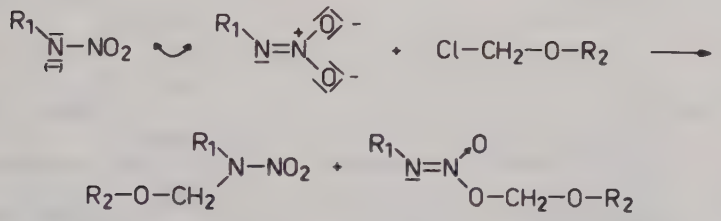
Tabelle 3

3.2.2. Umsetzungen mit α-halogenierten Äthern

Alkylierungen von Nitraminen mit α-halogenierten Ätnern sind meines Wissens bis jetzt noch nicht beschrieben worden, scheinen aber nach den Beobachtungen an den phenylogen Verbindungen 37 und 38 (Kap. 3.2.1.) erfolgversprechend zu sein.

Orientierende Vorversuche in äthanolischer Lösung blieben ergebnislos. Hier auftretende Spaltprodukte untersuchte ich nicht näher.

Bei der Umsetzung in wasserfreiem Acetonitril konnte ich 1:1-Gemische aus Sauerstoff- und Stickstoff-alkylierten Derivaten erhalten (Schema 10). Diese ließen sich durch ein- bis



Schema 10

zweimalige Destillation über eine Vigreux-Kolonne trennen (Tabelle 4). 50 konnte ich nur durch protonenresonanzspektroskopische Untersuchung neben dem destillierbaren Derivat 49 identifizieren. Bei der Ölpumpendestillation zersetzte es sich nach Schema 8 in Diazomethan und Ameisensäurebenzylester.

Diesen verglich ich ^{1}H-NMR-spektroskopisch mit authentischem Material. Beide Substanzen zeigten völlige Übereinstimmung.

Abb. 16 gibt das ^{1}H-NMR-Spektrum des Stickstoff-alkylierten Derivates 43 wieder. Die Protonen (a) erscheinen als Triplett bei δ = 1,30 ppm, die Protonen (b) als Quadruplett mit dem Zentrum bei δ = 3,82 ppm. Die Methylenprotonen (c) bilden ein Singulett bei δ = 5,12 ppm, und die Methoxygruppe (d) ein Singulett bei δ = 3,40 ppm.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum des Sauerstoff-alkylierten Derivates 44 (Abb. 17) verschiebt sich das Singulett der Methylen-

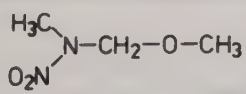
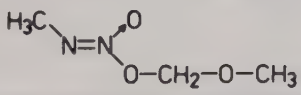
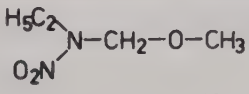
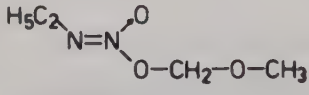
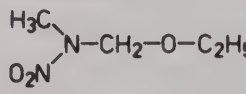
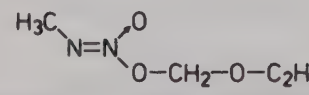
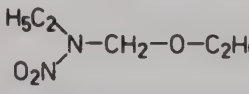
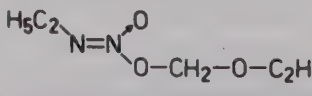
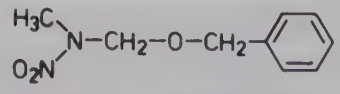
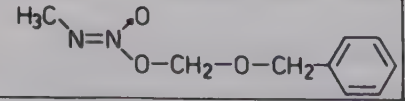
Nr.	Formel	Rohprodukt O:N-Alkylierung (lt. NMR)	Sdp.	n_D^{20}	Ausbeute
41		1 : 1,3	Kp.12 77–78°	1,4517	36%
42			Kp.12 48–49°	1,4308	28%
43		1 : 0,8	Kp.12 83–84°	1,4495	28,3 %
44			Kp.12 57–59°	1,4309	37,8 %
45		1 : 1,1	Kp.12 85–86°	1,4486	32,3%
46			Kp.12 59–60°	1,4305	29,8%
47		1 : 0,7	Kp.12 89–91°	1,4467	23,4%
48			Kp.12 66–68°	1,4312	32,4%
49		1 : 1	Kp. 0,03 92–94°	1,5350	24,5%
50			zersetzt sich bei der Destillation		

Tabelle 4

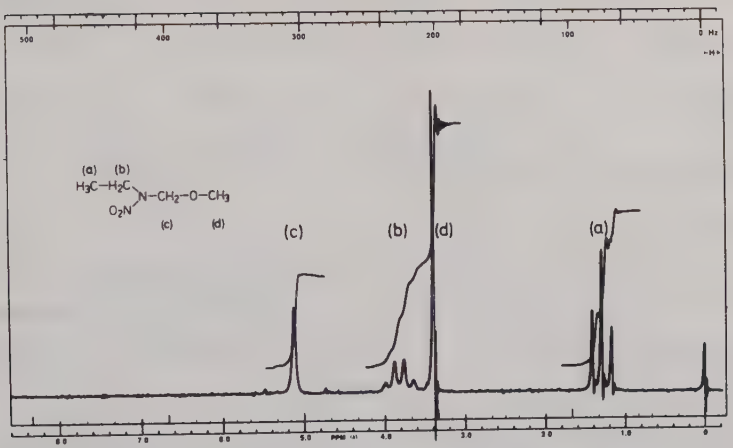


Abb. 16 : ^{1}H-NMR-Spektrum von N-Methoxymethyl-N-äthylnitramin (43) in CCl_4

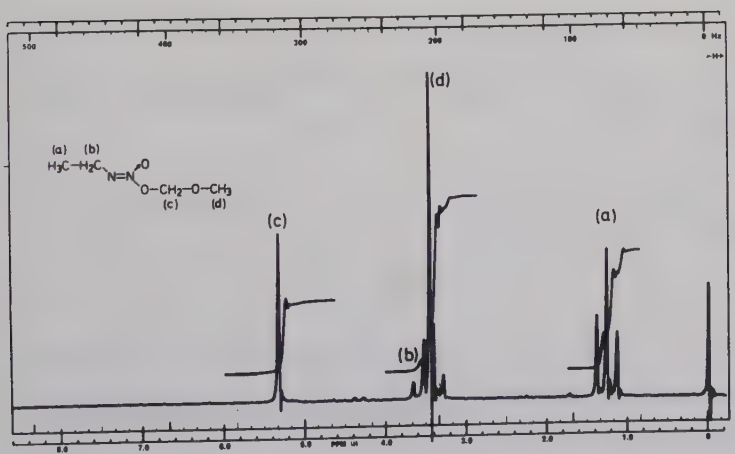
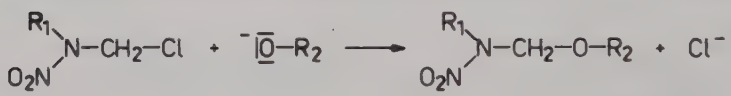


Abb. 17 : ^{1}H-NMR-Spektrum von O-Methoxymethyl-N-äthylnitramin (44) in CCl_4

protonen (c) zu niederem Feld nach δ = 5,36 ppm, ebenfalls das Singulett der Methoxygruppe (d) nach δ = 3,48 ppm, während das Quadruplett der Methylenprotonen (b) zu höherem Feld nach δ = 3,50 ppm verschoben ist. Die Protonen (a) erscheinen wie in Verbindung 43 bei δ = 1,27 ppm als Triplett.

In allen bisher von mir beschriebenen Substanzen liegen bei den Sauerstoff-alkylierten Derivaten die $-N-CH_2-$Protonen bei höherem Feld als in den isomeren Stickstoff-alkylierten Verbindungen (s.Abb.13, 14 sowie 16 und 17).

Sämtliche auf eben beschriebene Weise erhaltenen Stickstoff-alkylierten Derivate sind auch auf anderem Wege durch Umsetzung von Chlormethyl-alkyl-nitraminen mit den entsprechenden Alkoholaten zugänglich (Schema 11).



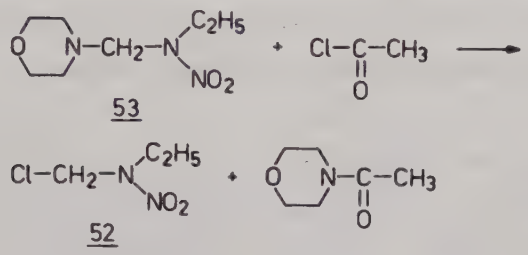
$R_1 = -CH_3$ 51
$R_1 = -C_2H_5$ 52

Schema 11

Die Chlormethyl-alkyl-nitramine sind sogar so reaktiv, daß sie mit den Alkoholen selbst unter Chlorwasserstoffabspaltung reagieren.

Chlormethyl-methyl-nitramin (51) stellte ich nach MAJER und DENKSTEIN [34] dar. Chlormethyl-äthyl-nitramin (52) konnte ich auf analogem Wege erhalten, indem ich die

entsprechende Mannich-Verbindung 53 [35] mit Acetylchlorid nach Böhme [36] spaltete (Schema 12).



Schema 12

52 ist eine klare, wasserhelle Flüssigkeit. Sie kann als nitriertes α-halogeniertes Amin aufgefaßt werden. Allerdings ist sie nicht so feuchtigkeitsempfindlich wie die α-halogenierten Amine selbst.

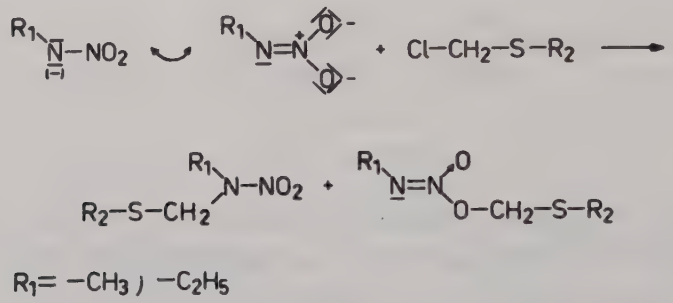
Bei längerem Stehenlassen an der Luft zerfällt 52 in Chlorwasserstoff, Formaldehyd und Äthylnitramin (10) (Schema 13).

Schema 13

3.2.3. Umsetzungen mit α-halogenierten Thioäthern

Es schien nun interessant, auch Alkylierungen mit α-halogenierten Thioäthern vorzunehmen. Als Lösungsmittel benutzte ich wiederum wasserfreies Acetonitril, welches sich bei den Umsetzungen mit α-halogenierten Äthern als äußerst günstig erwiesen hatte.

Die Reaktion verlief nicht in der gewünschten Weise, denn neben einem großen Anteil an nicht zu identifizierendem Material konnte ich protonenresonanzspektroskopisch nur in Spuren Sauerstoff- und Stickstoff-alkyliertes Produkt - diese etwa im Verhältnis 1:1 - nachweisen (Schema 14).



Schema 14

Bis auf Verbindung 54, die ich in Spuren erhalten konnte, war eine destillative Isolierung der beiden Isomeren nicht möglich.

Auch 10stdg. Erhitzen am Rückflußkühler ergab keine besseren Ausbeuten, ebenso verliefen Versuche bei -15° in wasserfreiem Acetonitril unbefriedigend. Die Nitramin-Natrium-Salze konnte ich nahezu quantitativ wiedergewinnen.

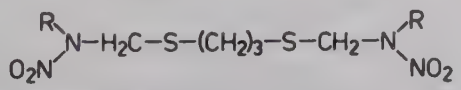
Die Stickstoff-alkylierten Thioäther erhielt ich auf anderem Wege in befriedigender Ausbeute, nämlich durch Umsetzung der in Kap. 3.2.2. angegebenen Chlormethyl-alkyl-nitramine 51 und 52 mit Thioalkoholaten in Äthanol als Lösungsmittel. Durch Reaktion der sehr reaktiven Chlormethyl-alkyl-nitramine 51 und 52 mit dem Lösungsmittel Äthanol

fielen daneben immer geringe Anteile Äther an, die ich destillativ von den höher siedenden Thioäthern abtrennen konnte.

Einige Derivate wurden nach der Destillation fest, andere ließen sich auch an einem Retortenbügel nicht überdestillieren und kristallisierten beim Unterkühlen und Reiben mit einem Glasstab aus. Die Tabellen 5 und 6 geben die erhaltenen Produkte wieder. (Tab. 5 . S. 42)

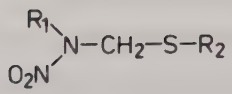
Die Verbindung 66 konnte ich nicht sauber erhalten. Bei der Destillation verfärbte sich das Rohprodukt von anfangs honiggelb nach braun unter gleichzeitiger Abscheidung von Paraformaldehyd. Eine Charakterisierung erfolgte durch Überführung ins Sulfon.

Abb. 18 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von 63. Hierin erscheinen die Methylgruppe (a) als Triplett bei δ = 1,13 ppm, die Protonen (b) als Quadruplett mit dem Zentrum bei δ = 3,62 ppm, die Protonen (c) als Singulett bei δ = 4,75 ppm, die Protonen (d) bei δ = 3,82 ppm ebenfalls als Singulett, und die Phenylprotonen (e) bei δ = 7,26 ppm.



Nr.	R	Fp.	Ausbeute
65	$-CH_3$	39–40°	43,5%
66	$-C_2H_5$	nicht sauber	

Tabelle 6



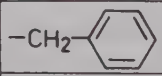
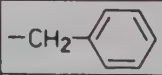
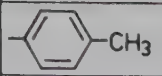
Nr.	R_1	R_2	Sdp./Fp.	n_D^{20}	Ausbeute
54	$-CH_3$	$-CH_3$	Kp. 12 112–115°	1,5230	59 %
55	$-C_2H_5$	$-CH_3$	Kp. 12 115–117°	1,5147	61 %
56	$-CH_3$	$-C_2H_5$	Kp. 12 115–117°	1,5133	78 %
57	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	Kp. 12 113–116°	1,5062	61 %
58	$-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	Kp. 0,1 63°	1,5069	53 %
59	$-C_2H_5$	$-(CH_2)_2-CH_3$	Kp. 0,04 64–66°	1,5022	60 %
60	$-CH_3$		Kp. 0,05 102°	1,5850	54 %
61	$-C_2H_5$		Kp. 0,03 103–105°	1,5798	72,5 %
62	$-CH_3$		59–60°		25 %
63	$-C_2H_5$		Kp. 0,05 130–133°	1,5734	49 %
64	$-CH_3$		51–52°		53,5 %

Tabelle 5

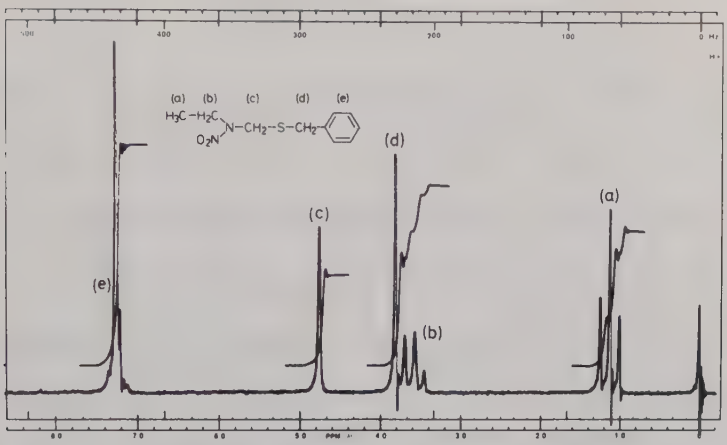


Abb. 18 : ^{1}H-NMR-Spektrum von N-Benzylthiomethyl-N-äthylnitramin (63) in CCl_4

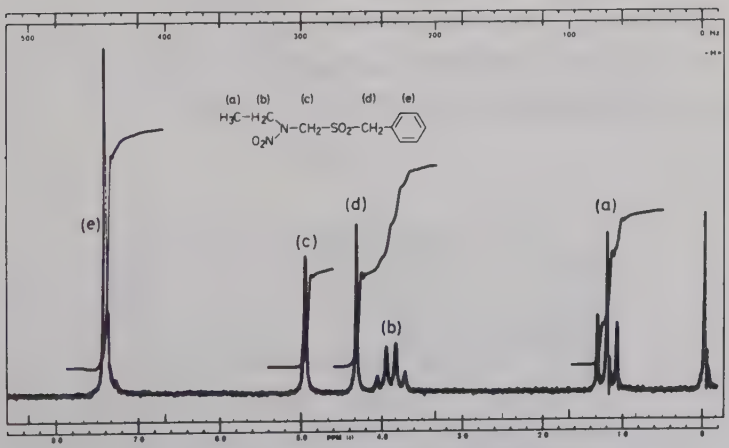


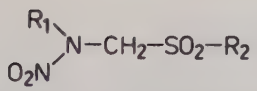
Abb. 19 : ^{1}H-NMR-Spektrum von N-Benzylsulfonylmethyl-N-äthylnitramin (73) in $CDCl_3$

3.2.3.1. Überführung einiger thioalkylierter Produkte in die entsprechenden Sulfone

Die in guten Ausbeuten zugänglichen Produkte 54 bis 66 sollten sich in ihre Sulfone überführen lassen. Versuche, diese durch Oxydation mit Perhydrol in Eisessig zu erhalten, schlugen fehl. Dieses Ergebnis überrascht nicht, da 54 - 66 S,N-Acetale darstellen und deshalb im sauren Medium instabil sind.

Dagegen konnte ich die Sulfone 67 bis 76 durch Oxydation mit Phthalmonopersäure [37] in ätherischer Lösung in guten Ausbeuten erhalten (Tabellen 7 und 8).

Abb. 19 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des Sulfons 73. Hierin erscheinen die Methylgruppe (a) als Triplett bei δ = 1,22 ppm, die Protonen (b) als Quadruplett mit dem Zentrum bei δ = 3,92 ppm, die Protonen (c) als Singulett bei δ = 4,97 ppm, die Protonen (d) ebenfalls als Singulett bei δ = 4,35 ppm, und die Phenylprotonen (e) bei δ = 7,45 ppm.



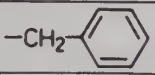
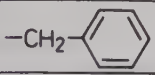
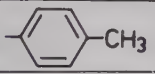
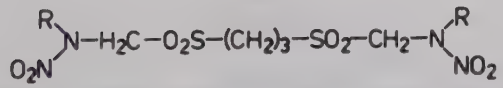
Nr.	R_1	R_2	Fp.	Ausbeute
67	$-CH_3$	$-CH_3$	90–91°	35,4%
68	$-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	80–81°	61,4%
69	$-C_2H_5$	$-(CH_2)_2-CH_3$	52–53°	77,6%
70	$-CH_3$		118–119°	85,4%
71	$-C_2H_5$		110–111°	86,9%
72	$-CH_3$		118–119°	65,2%
73	$-C_2H_5$		84–85°	87,8%
74	$-CH_3$		129–130°	95,6%

Tabelle 7

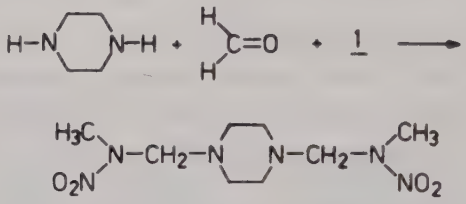


Nr.	R	Fp.	Ausbeute
75	$-CH_3$	148–150°	73,3%
76	$-C_2H_5$	124–126°	91,6%

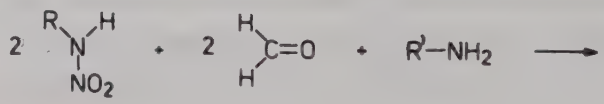
Tabelle 8

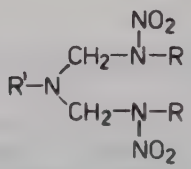
3.2.4. Aminoalkylierungen

Schon 20 Jahre vor MANNICH hatte FRANCHIMONT [38,29] eine "Mannich-Reaktion" durchgeführt, indem er Methylnitramin (1), Formaldehyd und Piperazin zur Reaktion brachte.

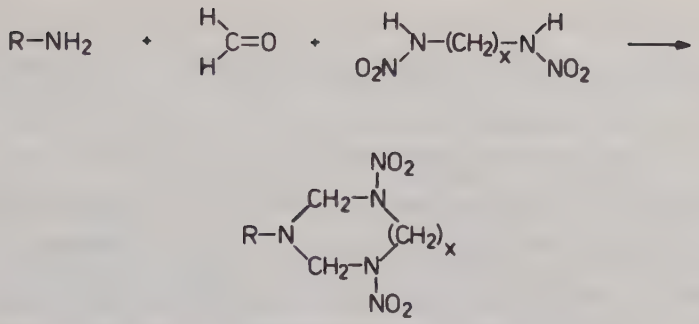


CHAPMAN und Mitarbeiter [35] dehnten dann 1949 die Mannich-Reaktion auf andere Nitramine aus. Sie zeigten u.a., daß bei primären Aminen beide Wasserstoffatome an der Reaktion teilnehmen können:

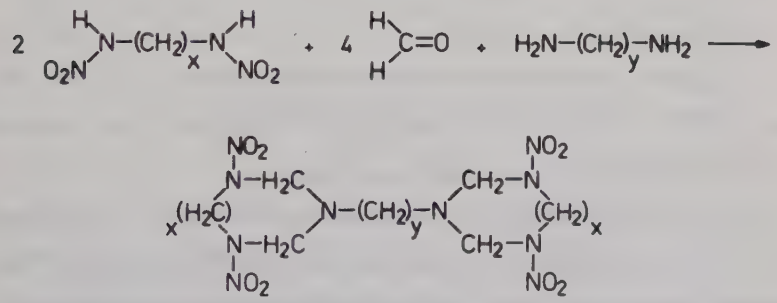




Aus bisfunktionellen Nitraminen mit nicht mehr als drei Methylengruppen in der Kette konnten sie cyclische Produkte erhalten (x=1-3):



Aus Diaminen synthetisierten sie bicyclische Produkte (x= 1-3, y= 2):



3.2.4.1. Umsetzungen mit α-halogenierten Aminen

α-halogenierte Amine sollten ebenso wie α-halogenierte Äther und α-halogenierte Thioäther mit Nitramin-Salzen reagieren und damit auf diese Weise die entsprechenden Mannich-Produkte liefern.

Da α-halogenierte Amine im allgemeinen feuchtigkeitsempfindlich sind, trocknete ich die Nitramin-Natriumsalze

vor der Reaktion 2 Stunden lang bei 120° und benutzte frisch über Phosphorpentoxid destilliertes Acetonitril als Lösungsmittel.

Das α-halogenierte Amin gab ich zu der gut gerührten Suspension des Natriumsalzes in wasserfreiem Acetonitril aus einer Umkehrfritte hinzu. Den Ansatz erhitzte ich dann 15 Minuten lang zum Sieden. Zur Vervollständigung der Reaktion ließ ich über Nacht bei Raumtemperatur weiterrühren.

Nach dem Abtrennen des ausgefallenen Natriumchlorids entfernte ich das Acetonitril am Rotavapor. Die aminoalkylierten Produkte blieben als Festsubstanz zurück oder wurden beim Unterkühlen in flüssigem Stickstoff kristallin erhalten.

80 konnte ich nicht in fester Form isolieren, erhielt es aber durch zweimalige Ölpumpendestillation über eine Vigreux-Kolonne einheitlich in 30proz. Ausbeute.

80 ist eine äußerst hygroskopische Flüssigkeit, die schon bei Luftzutritt in Formaldehyd und das Diäthylaminsalz des Äthylnitramins zerfällt. Daher ließen sich auch keine C,H,N-Analysen bestimmen. Über eine Mannich-Reaktion ist 80 nicht erhältlich. Im übrigen konnte ich bei allen Umsetzungen mit α-halogenierten Aminen in den Protonenresonanzspektren der Rohprodukte keine Sauerstoff-alkylierten Derivate auffinden. Mir scheint jedoch eine eingehende Untersuchung unter Abwandlung der Reaktionsbedingungen erfolgversprechend.

Tabelle 9 gibt die von mir durch Umsetzung der Natriumsalze von 1 und 10 mit Chlormethylmorpholin, Chlormethylpiperidin und Chlormethyldiäthylamin erhaltenen aminoalkylierten Substanzen wieder.

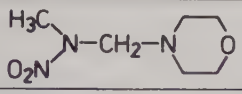
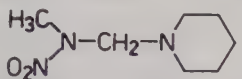
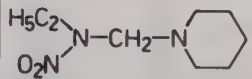
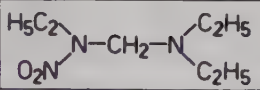
Nr.	Formel	Sdp./Fp.	Ausbeute
77		86–87°	55,5%
78		50–51°	71,6%
79		58–59°	93%
80		Kp.0,03 53–55°	29,7%

Tabelle 9 : Aminoalkylierungsprodukte aus Nitramin-Natriumsalzen und α-halogenierten Aminen

Abb.20 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von 80. Die Methylprotonen (a) erscheinen bei δ = 1,25 ppm als Triplett, die Protonen (b) als Quadruplett mit dem Zentrum bei δ = 3,80 ppm. Die Methylprotonen (c) bilden ein Singulett bei δ = 4,66 ppm, die Protonen (d) ein Quadruplett bei δ = 2,70 ppm und die Methylprotonen (e) ein Triplett bei δ = 1,06 ppm.

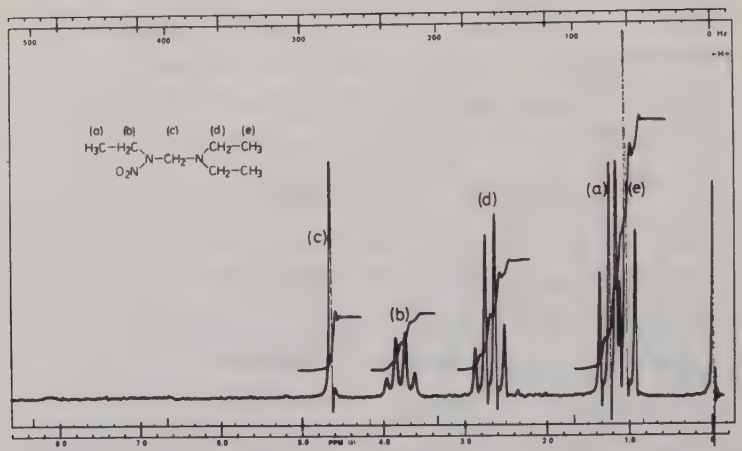
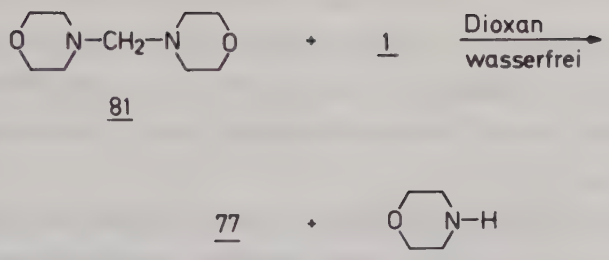


Abb. 20 : ^{1}H-NMR-Spektrum des N-(Diäthylaminomethyl)-N-äthylnitramins 80 in $CDCl_3$

3.2.4.2. Direkte Spaltung von Aminalen mit Nitraminen

Aminale sollten sich mit primären Nitraminen genauso wie mit α,ω-Dinitroalkanen und Phosphorigsäurediamiden spalten lassen [39,40] und dabei gleichfalls Aminoalkyl-Produkte ergeben.

Als Aminal setzte ich Bismorpholinomethan 81 ein, da ich die daraus resultierende Mannich-Base (77) sowohl durch direkte Mannich-Reaktion (Kap. 3.2.2.), als auch durch die Umsetzung von Chlormethyl-morpholin mit Methylnitramin-Natrium erhalten hatte (Schema 15). Ich arbeitete im Molverhältnis Methylnitramin (1) : Aminal = 1:2, benutzte als Lösungsmittel absolutes Dioxan und erwärmte zunächst

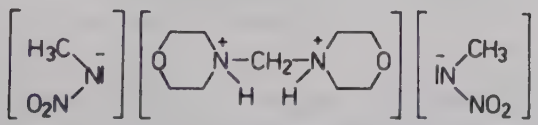


81 + 1 → 77 +

Schema 15

eine Stunde lang auf 70°, sodann zwei Stunden lang auf 90°. Es trat eine zunehmende Verfärbung des Reaktionsproduktes von gelb nach braun ein. Nach dem Erkalten versetzte ich das Rohprodukt mit 30 ml Äther. Unter Kühlen mit flüssigem Stickstoff und Reiben mit einem Glasstab schieden sich Kristalle ab, die ich aus einem Äther/Äthanol-Gemisch umkristallisierte.

Sowohl durch IR- als auch NMR-spektroskopische Daten konnte ich diese Kristalle als Bis-Methylnitramin-Salz des Bismorpholino-methans (82) identifizieren.



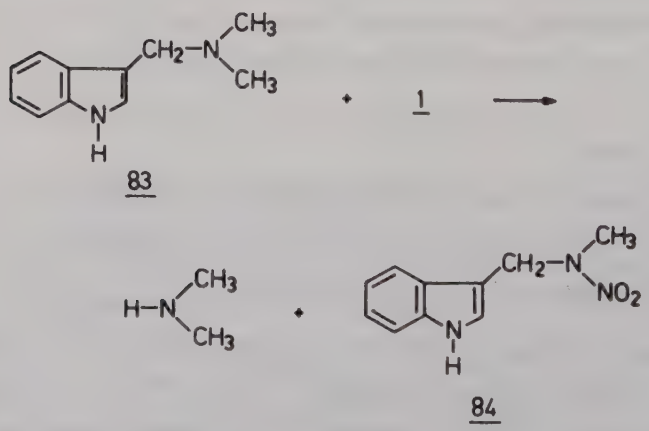
82

Die Mutterlauge, die die gewünschte Base 77 noch enthalten sollte, ließ ich in einer Abdampfschale zwei Tage lang stehen. Während dieser Zeit schieden sich nadelförmige

Kristalle ab, die ich aus Äthanol umkristallisieren konnte. Mischschmelzpunkte mit N-Morpholinomethyl-N-methylnitramin (77) aus den beiden anderen Herstellungsmethoden ergaben keine Depressionen. Ebenso waren die Infrarot- und Protonenresonanzspektren identisch.

Arbeitete ich ohne Lösungsmittel und erhitzte 48 Stunden lang auf 130 - 160°, erhielt ich Produkt 77 in besserer Ausbeute.

In diesem Zusammenhang war die Umsetzung von Gramin (83) und Methylnitramin (1) von Interesse, da 83 ein vinyloges Aminal darstellt (Schema 16).



Schema 16

Ich benutzte wieder absolutes Dioxan als Lösungsmittel, änderte aber das Verhältnis Methylnitramin (1) : Gramin (83) in 2 : 1. Durch 25stdg. Erhitzen auf 70 - 80° trat Braunfärbung des Rohproduktes ein, gleichzeitig entwickelte sich Dimethylamin. Verbindung 84 konnte ich in 40proz. Ausbeute

nach dem Umkristallisieren aus Äthanol in Form von grauweißen Nadeln erhalten, die bei 130 - 131° schmolzen. Dieser Schmelzpunkt ist zufällig identisch mit dem des Ausgangsmaterials 83. Ein Mischschmelzpunkt zwischen beiden Produkten lag bei 102 - 103°.

Ebenso charakterisierten Infrarot- und Protonenresonanzspektrum 84 als das gesuchte Produkt (Abb.21).

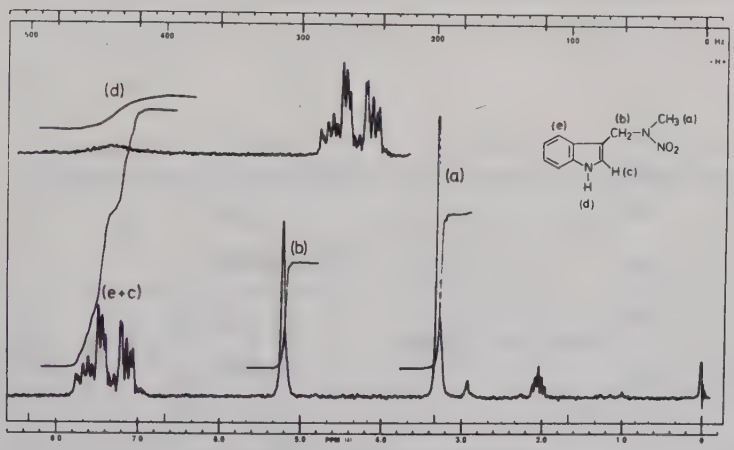


Abb. 21 : ^{1}H-NMR-Spektrum von N-Methyl-N-3-indolylmethyl-nitramin (84) in D_6-Aceton

Die N-Methylprotonen (a) bilden ein Singulett bei δ = 3,30 ppm, die Methylenprotonen (b) ein Singulett bei δ = 5,23 ppm. Die Phenylprotonen (e) und das Vinylproton (c) sind ein Multiplett im Bereich von δ = 7,0 - 7,8 ppm. Das Proton (d) erscheint bei δ = 10,33 ppm.

3.2.5. Umsetzungen mit ß-halogenierten Produkten

Nach den Umsetzungen von Alkylnitraminen mit Allylbromid und 1,2-Dibromäthan (Kap.3.2.) schien es von Interesse zu sein, weitere Alkylhalogenide, die in der ß-Stellung zum Halogenatom funktionelle Gruppen tragen, in die Reaktion einzusetzen. Zu diesem Zwecke ließ ich ß-Chlorpropionsäure-äthylester und ß-Chlorpropionitril mit dem Natriumsalz von 1 in äthanolischer Lösung reagieren. Wie Tabelle 10 zeigt, erhielt ich nur Stickstoff-alkylierte Produkte.

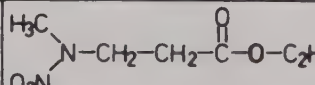
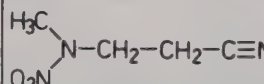
Nr.	Formel	Sdp.	Ausbeute
85		Kp.0,05 88–89°	63 %
86		Kp.0,05 86–87°	74 %

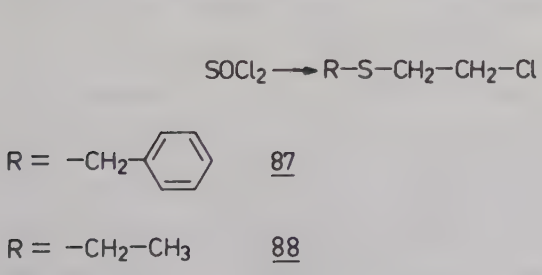
Tabelle 10 : Umsetzungen von 1 mit ß-Chlorpropionsäure-ester und ß-Chlorpropionitril

Die Verbindung 86 hatten KISSINGER und SCHWARTZ [41] bereits durch Michael-Addition von 1 an Acrylnitril erhalten können, desgleichen FRANKEL und KLAGER [42], indem diese Methylamin an Acrylnitril addierten und anschließend nitrierten.

3.2.6. Umsetzungen mit ß-halogenierten Äthern und ß-halogenierten Thioäthern

Umsetzungen mit ß-halogenierten Äthern gelangen nicht. So konnte ich weder ß-Chloräthyl-äthyläther noch ß-Chloräthyl-benzyläther mit den Natriumsalzen von 1 oder 10 in Äthanol, Benzol oder Acetonitril zur Reaktion bringen.

Mehr Erfolg hatte ich bei der Umsetzung mit ß-halogenierten Thioäthern, die über die Mercaptide und Äthylenchlorhydrin sowie anschließende Chlorierung mit Thionylchlorid zugänglich sind [43] (Schema 17).



Schema 17

Die Umsetzungsrohprodukte der angegebenen Partner in äthanolischer Lösung waren schwach gelb gefärbt. Ich entnahm jeweils eine Probe, löste in Kohlenstofftetrachlorid und untersuchte protonenresonanzspektroskopisch.

Das Rohprodukt aus ß-Chloräthyl-benzylsulfid (87) (Abb.22) und Methylnitramin-Natrium zeigte ein Singulett bei δ = 3,13 ppm, das der Methylnitramingruppe des Sauerstoff-alkylierten Produktes entspricht +) und ein Triplett

+) Zur Zuordnung s. Seite 11 u. 26

bei δ = 4,35 ppm, das den dem Sauerstoff benachbarten Methylprotonen des O-Alkyl-methylnitramins zukommt. Ein zweites Singulett bei δ = 3,23 ppm läßt sich den N-Methylprotonen des Stickstoff-alkylierten Derivates zuweisen +), die Methylenprotonen in α-Stellung zur Nitraminfunktion befinden sich als Triplett bei δ = 3,67 ppm.

Die $-CH_2-S-$ Protonen, die dem Phenylring nicht benachbart sind, erscheinen bei beiden Isomeren bei δ = 2,58 ppm als Triplett, die Benzylprotonen bei δ = 3,68 ppm als breites, leicht aufgespaltenes Singulett.

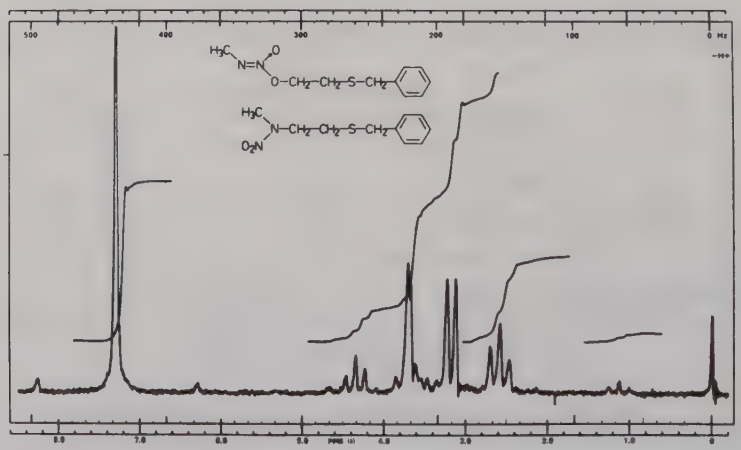


Abb. 22 : ^{1}H-NMR-Spektrum des Umsetzungsrohproduktes ß-Chloräthyl-benzylsulfid und Methylnitramin-Natrium in CCl_4

+) Zur Zuordnung s. Seite 11 u. 26

Das Rohprodukt aus ß-Chloräthyl-äthylsulfid (88) und Methylnitramin-Natrium zeigte folgende Peaks: ein Singulett für die Methylnitramin-Gruppe des Sauerstoff-alkylierten Produktes bei δ = 3,11 ppm und ein Triplett bei δ = 4,46 ppm, das den dem Sauerstoff benachbarten Methylenprotonen des Sauerstoff-alkylierten Methylnitramins entspricht. Ein zweites Singulett bei δ = 3,46 ppm kommt den Methylnitraminprotonen des Stickstoff-alkylierten Produktes zu, die Methylenprotonen in α-Stellung zur Nitraminfunktion erscheinen als Triplett bei δ = 3,95 ppm.

Die $-CH_2$-S-Protonen in ß-Stellung zum Nitraminstickstoff bilden ein Triplett etwa im Bereich von δ = 2,6 ppm, überlagert durch das Quadruplett der $-CH_2$-Gruppe der Äthylfunktion. Eine exakte Lagebestimmung durch Entkoppeln habe ich nicht vorgenommen.

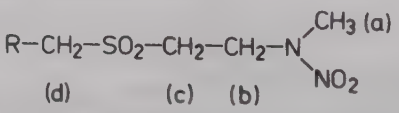
In beiden Rohprodukten konnte ich also Sauerstoff- und Stickstoff-alkyliertes Derivat identifizieren. Ihre Trennung gelang mir jedoch nicht. Die Ölpumpendestillation über eine Vigreux-Kolonne verlief unter völliger Zersetzung beider im Rohprodukt vorhandener Isomerer.

Obwohl ich früher gefunden hatte (Kap.3.1.), daß die Sauerstoff-alkylierten Produkte sich chromatographisch nicht abtrennen lassen, versuchte ich trotzdem die Trennung auf einer neutralen Aluminiumoxid-Säule. Wie erwartet, zersetzten sich die in beiden Rohprodukten enthaltenen beiden Sauerstoff-alkylierten Derivate, die Stickstoff-alkylierten Isomeren konnte ich abtrennen, aber nicht sauber gewinnen, wie ein Protonenresonanzspektrum zeigte.

3.2.6.1. Überführung der thioalkylierten Produkte in die entsprechenden Sulfone

Daraufhin versuchte ich, beide Rohprodukte mit Perhydrol/Eisessig in die entsprechenden Sauerstoff- und Stickstoff-alkylierten Sulfone zu überführen. Ich konnte auf diese Weise jedoch nur die Stickstoff-alkylierten Sulfone 89 und 90 gewinnen. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol schmolz das N-Benzylsulfonyläthyl-N-methylnitramin (89) bei 88 - 89°. Das IR-Spektrum zeigt folgende charakteristische Banden: $-NO_2$ bei 1522 cm^{-1} und 1307 cm^{-1}, $-SO_2-$ bei 1355 cm^{-1} und 1120 cm^{-1}.

Das N-Äthylsulfonyläthyl-N-methylnitramin (90) schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 63 - 64°. Im IR-Spektrum lagen die NO_2-Banden bei 1515 cm^{-1} und 1294 cm^{-1}, die $-SO_2$-Banden bei 1351 cm^{-1} und 1130 cm^{-1}. Die Daten der in Deuterochloroform aufgenommenen Protonenresonanzspektren beider Sulfone gibt die Tabelle 11 wieder.



Nr.	$-CH_3$ (a)	$-CH_2-$ (b)	$-CH_2-$ (c)	$-CH_2-$ (d)	R	Lage R
89	3,40 s	4,08 t	3,32 t	4,32 s	$-C_6H_5$	7,43 s
90	3,52 s	4,25 t	3,43 t	3,09 q	$-CH_3$	1,42 t

Tabelle 11 : Sulfone der Thioalkylierungsprodukte

Da die Darstellung Sauerstoff-alkylierter Sulfone auf diesem Wege nicht möglich war, beschränkte ich mich auf die Gewinnung der Stickstoff-alkylierten Substanzen durch Addition von 1, 10 und 5 an Vinylsulfone.

3.2.7. Michael-Additionen von Nitraminen an Vinylsulfone

Vinylsulfone stellte ich nach DAVIES und Mitarbeitern her [44], indem ich ß-Chloräthylsulfide mit Perhydrol/Eisessig in die zugehörigen ß-Chloräthylsulfone überführte, die durch Abspaltung von Chlorwasserstoff in Gegenwart von Triäthylamin in Vinylsulfone übergingen (Schema 18). Die flüssigen

$$R-CH_2-S-CH_2-CH_2-Cl \longrightarrow R-CH_2-SO_2-CH_2-CH_2-Cl \;+$$

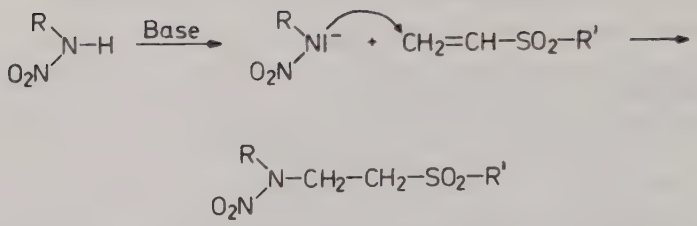
$$Base \longrightarrow R-CH_2-SO_2-CH=CH_2 + [Base\cdot H]^+ Cl^-$$

$$R = -CH_3,\ -C_6H_5$$

Schema 18

Vinylsulfone wurden dann ohne Lösungsmittel mit dem Nitramin und Triton B als Katalysator erhitzt (Schema 19). Waren die Vinylsulfone fest, so löste ich sie in Benzol und erhitzte über Nacht mit Triton B am Rückflußkühler (Tabelle 12).

Die Verbindungen 89 und 90 sind mit den aus den ß-halogenierten Thioäthern und Methylnitramin durch anschließende Oxydation mit Perhydrol/Eisessig gewonnenen Stickstoff-alkylierten Sulfonen völlig identisch. Mischschmelzpunkte zeigten



Schema 19

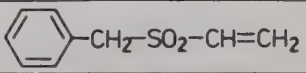
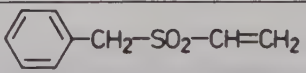
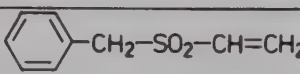
Nr.	Nitramin	Vinylsulfon	Fp.	Ausbeute
90	Methyl-	$H_3C-CH_2-SO_2-CH=CH_2$	63–64°	57,2%
89	"		88–89°	84,2%
91	"	$H_2C=CH-SO_2-CH=CH_2$	140–141°	52,7%
92	Äthyl-	$H_3C-CH_2-SO_2-CH=CH_2$	62–63°	78,5%
93	"		123–124°	90 %
94	"	$H_2C=CH-SO_2-CH=CH_2$	69–70°	47 %
95	Äthylenbis-	$H_3C-CH_2-SO_2-CH=CH_2$	112–113°	80,7%
96	"		201–202°	94,4%

Tabelle 12 : Michael-Additionen an Vinylsulfone

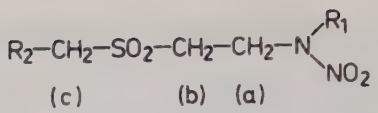
keine Depressionen, die IR- und ^{1}H-NMR-Spektren waren kongruent.

Tabelle 13 gibt die Lage der Nitro- und Sulfonbanden im Infrarotspektrum der noch nicht beschriebenen Substanzen wieder.

Nr.	NO_2		SO_2	
91	1497 cm^{-1}	1287 cm^{-1}	1366 cm^{-1}	1145 cm^{-1}
92	1527 cm^{-1}	1290 cm^{-1}	1351 cm^{-1}	1139 cm^{-1}
93	1499 cm^{-1}	1299 cm^{-1}	1361 cm^{-1}	1136 cm^{-1}
94	1515 cm^{-1}	1294 cm^{-1}	1351 cm^{-1}	1143 cm^{-1}
95	1515 cm^{-1}	1290 cm^{-1}	1348 cm^{-1}	1133 cm^{-1}
96	1527 cm^{-1}	1282 cm^{-1}	1357 cm^{-1}	1115 cm^{-1}

Tabelle 13 : Lage einiger charakteristischer Banden der Verbindungen 91 bis 96 im IR-Spektrum

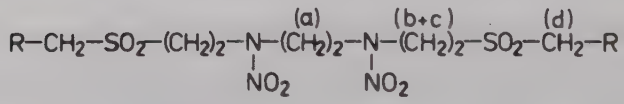
Tabelle 14 zeigt die protonenresonanzspektroskopischen Daten der Addukte von Methyl- und Äthylnitramin an Vinylsulfone, Tabelle 15 die der Addukte von Äthylenbisnitramin (5).



Nr.	Lösungs-mittel	R_1	Lage R_1	$-CH_2-$ (a)	$-CH_2-$ (b)	$-CH_2-$ (c)	R_2	Lage R_2
91 +)	D_3C-CN	$-CH_3$	3,42 s	4,22 t	3,48 t	–	–	–
92	$CDCl_3$	$-C_2H_5$	1,30 t 3,92 q	4,18 t	3,43 t	3,10 q	$-CH_3$	1,42 t
93	$CDCl_3$	$-C_2H_5$	1,23 t 3,83 q	4,02 t	3,32 t	4,27 s		7,43 s
94 +)	D_3C-CN	$-C_2H_5$	1,24 t 3,85 q	4,17 t	3,49 t	–	–	–

Tabelle 14 : ^{1}H-NMR-Daten der Michael-Additions-Produkte 91 bis 94

+) Additionsprodukte an Divinylsulfon (Tabelle 12



Nr.	Lösungs-mittel	R	Lage R	$-CH_2-$ (a)	$-CH_2-$ (b)	$-CH_2-$ (c)	$-CH_2-$ (d)
95	D_6-Aceton	$-CH_3$	1,38 t	4,28 s	4,28 t	3,53 t	3,12 q
96	D_6-DMSO		7,47 s	4,06 s	4,17 t	3,48 t	4,68 s

Tabelle 15 : ^{1}H-NMR-Daten der Michael-Additions-Produkte 95 und 96

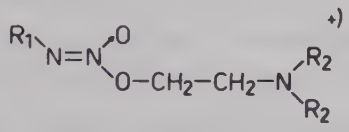
3.2.8. Umsetzungen mit ß-halogenierten Aminen

Ebenso waren Umsetzungen von Nitraminen mit ß-halogenierten Dialkylaminen bisher noch nicht bekannt.

Die freien ß-Chloräthylamine setzte ich aus ihren Hydrochloriden mit 35proz. Kalilauge frei, trocknete über festem Kaliumhydroxid und destillierte dann im Wasserstrahlvakuum.

Bei der anschließenden Umsetzung mit Methylnitramin-Natrium in Äthanol entstanden wie schon bei den einfachen Alkylhalogeniden beschrieben (Kap.3.2.) nur Stickstoff-alkylierte Produkte.

Die entsprechenden Sauerstoff-alkylierten Derivate konnte ich aus dem in Äther suspendierten Silbersalz des Methylnitramins mit den Halogenaminen erhalten, indem ich diese von den in Spuren anfallenden N-Alkylprodukten destillativ abtrennte (Tabelle 16).



Nr.	R_1	R_2	Kp Base	n_D^{20}	Fp Pikrat
114	$-CH_3$	$-CH_3$	13/ 60	nicht sauber zu erhalten	
115	$-CH_3$	$-CH(CH_3)_2$	0,05/ 51-52	1,4560	88-89

Tabelle 16 : O-alkylierte Produkte aus Nitramin-Silbersalzen, sowie deren Derivate
+) (Perchlorate sind nicht darzustellen)

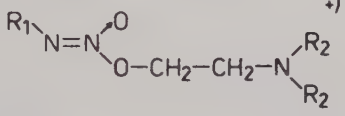
Setzte ich aber ß-Chloräthyl-cycloalkylamine mit Methylnitramin-Natrium um, entstanden sowohl Sauerstoff- als auch Stickstoff-alkylierte Derivate. Diese unterschieden sich in ihren Siedepunkten, Refraktionen, Protonenresonanzspektren und den Eigenschaften ihrer Salze.

Im IR-Spektrum fehlten in den Sauerstoff-alkylierten Substanzen die asymmetrische und die symmetrische NO_2-Schwingung. Ebenso waren im Protonenresonanzspektrum die dem Sauerstoff benachbarten Methylenprotonen zu niedrigerem Feld verschoben (Abb. 23 und 24 für Umsetzungsprodukte mit Äthylnitramin).

Durch Ölpumpendestillation über eine Vigreux-Kolonne gelang mir die Gewinnung der Sauerstoff-alkylierten Produkte 109, 111 und 113 (Tabelle 17) neben den Stickstoff-alkylierten Derivaten 102, 104 und 106 (Tabelle 18). Die Trennung erwies sich manchmal als schwierig, da die Destillate, ähnlich wie die Umsetzungsprodukte von 1 mit Diazomethan, zu leicht flüchtig waren. Darauf sind auch die schlechten Analysen der freien Basen zurückzuführen, deren Werte bei den C,H,N-Analysen um denselben Faktor zu niedrig lagen.

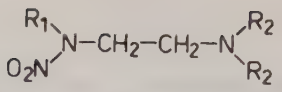
Anders verhielt sich Äthylnitramin-Natrium. So konnte ich selbst bei der Reaktion mit ß-Chloräthyl-N,N-dimethylamin im Rohprodukt ein Gemisch aus Sauerstoff- und Stickstoff-alkyliertem Äthylnitramin protonenresonanzspektroskopisch nachweisen, das durch einmalige Destillation über eine Vigreux-Kolonne zu zerlegen war (Abb. 23 und 24, ebenso Tabellen 17 und 18).

Die freien Basen der Sauerstoff- und Stickstoff-alkylierten Isomere sind klare, wasserhelle bis leicht gelb gefärbte Flüssigkeiten, die sich innerhalb weniger Tage, besonders schnell unter Lichteinfluß, gelblich-braun, teilweise sogar rotbraun verfärben. Alle Produkte besitzen deutlichen Amingeruch.



r.	R_1	R_2	Kp. Base	n_D^{20} Base	Fp. Hydrochlorid	Fp. Pikrat
107	$-C_2H_5$	$-CH_3$	0,03/ 34°	1,4493	70-72	102-103
108	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	0,03/ 38-40°	1,4536	95-96	63-64
109	$-CH_3$		0,05/ 53°	1,4830	106-107	----
110	$-C_2H_5$		0,03/ 59-60°	1,4789	96-97	93-94
111	$-CH_3$		0,02/ 77-78°	1,4849	143-144	98-99
112	$-C_2H_5$		0,05/ 79-80°	1,4818	----	112-113
113	$-CH_3$		0,05/ 49-50°	1,4801	105-106	----

Tabelle 17 : O-alkylierte Produkte aus Nitramin-Natriumsalzen, sowie deren Derivate
+) (Perchlorate sind nicht darzustellen)



Nr.	R_1	R_2	Kp/Fp Base	n_D^{20} Base	Fp. Hydro= chlorid	Fp. Pikrat	Fp. Per= chlorat
97	$-CH_3$	$-CH_3$	0,05/ 51°	1,4692	161-162	155-156	107-108
98	$-CH_3$	$-CH_3$	0,03/ 56-57°	1,4671	167-168	175-176	107-108
99	$-CH_3$	$-C_2H_5$	0,04/ 64-66°	1,4688	106-107	95-96	62-63
100	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	0,02/ 57-58°	1,4665	104-105	110-111	74-75
101	$-CH_3$	$-CH(CH_3)_2$	0,05/ 65°	1,4712	148-149	104-105	98-99
102	$-CH_3$		34-35°	----	168-169	121-122 +)	109-110
103	$-C_2H_5$		0,05/ 84-87°	1,4918	173-174	129-130	130-131
104	$-CH_3$		34-35°	----	164-165	161-162	153
105	$-C_2H_5$		0,05/ 105-107	1,4945	136	160	130-131
106	$-CH_3$		0,05/ 62-63	1,4938	173-174	----	----

Tabelle 18 : N-alkylierte Produkte aus Nitramin-Natrium-salzen, sowie deren Derivate.

+) (Ein Mischschmelzpunkt mit reiner Pikrinsäure lag bei 80 - 81°)

Die Abb. 22 und 23 zeigen je ein Beispiel einer Sauerstoff- und Stickstoff-alkylierten Base.

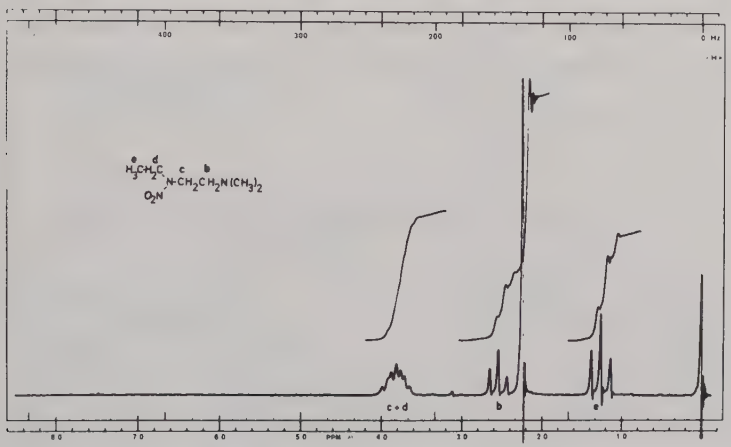


Abb. 23 : ^{1}H-NMR-Spektrum von N-Äthyl-N-(dimethylamino-äthyl)-nitramin (98) in CCl_4

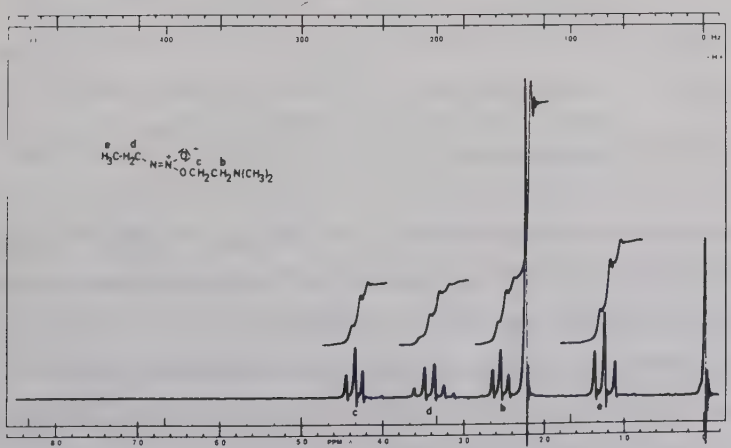


Abb. 24 : ^{1}H-NMR-Spektrum von N-Äthyl-O-(dimethylamino-äthyl)-nitramin (107) in CCl_4

Besonders interessant war die Umsetzung von Methylnitramin-Natrium mit 1-Dimethylamino-2-chlor-propan, die nach meinen bisherigen Erfahrungen an einfachen Alkylhalogeniden (Kap.3.2.) gar nicht oder nur schlecht ablaufen sollte. Überraschend entstanden bei der Reaktion jedoch lt. ^{1}H-NMR-Spektrum 3 Substanzen 116 - 118 (Abb. 25).

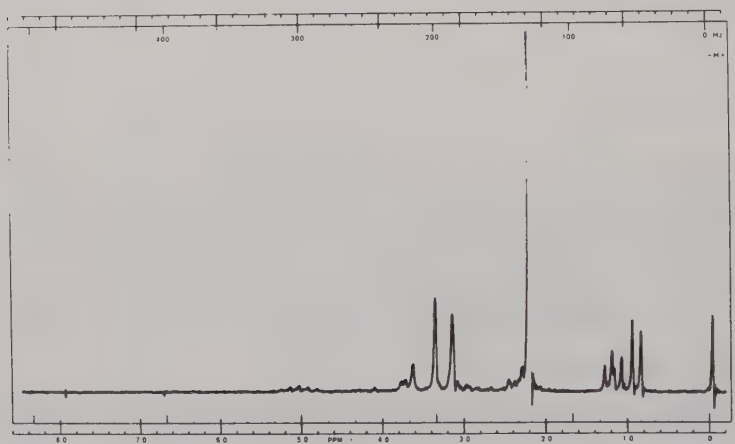
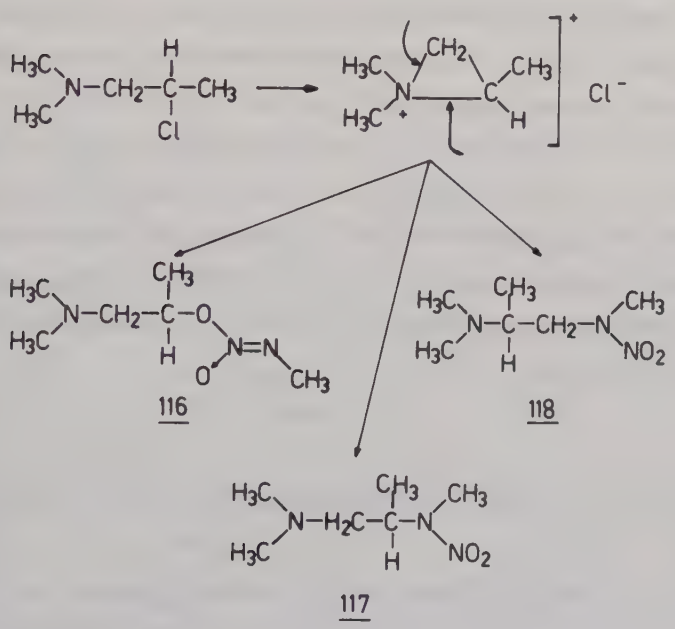


Abb. 25 : ^{1}H-NMR-Spektrum des Umsetzungsrohproduktes aus 1-Dimethylamino-2-chlor-propan und Methylnitramin-Natrium in CCl_4

Es zeigt ein Sextett um δ = 5,1 ppm, je ein Dublett bei δ = 0,95 ppm, δ = 1,17 ppm und δ = 1,27 ppm sowie zwei Singuletts bei δ = 3,17 ppm und δ = 3,39 ppm.

Eine Erklärung für diese Reaktionsbereitschaft deutet Schema 20 an, in dem als entscheidender Schritt die Bildung eines Aziridiniumringes postuliert wird, wie er beispielsweise auch bei der Synthese einiger Arzneimittel, u. a.

Polamidon® und Peracon®, zu beobachten ist. Allerdings konnte das vierte mögliche Isomere nicht aufgefunden werden.



116 118 117

Schema 20

Die Trennung der Reaktionsprodukte 116, 117 und 118 erwies sich als nicht ganz einfach. Sie wurde zunächst im Hochvakuum an einer Vigreux-Kolonne mit 10 g Rohprodukt versucht, und das beim $Sdp._{0,02}$ = 50 - 53° übergehende Öl gesammelt. Sein Protonenresonanzspektrum ergab, daß es ein Gemisch der beiden Stickstoff-alkylierten Produkte 117 und 118 darstellte. Das Sauerstoff-alkylierte Derivat 116 konnte ich nicht mehr nachweisen, obwohl es vorher im Gemisch enthalten war.

In der Kühlfalle befanden sich noch 2,3 g eines gelben Öles, das ich protonenresonanzspektroskopisch als nicht ganz

sauberes Sauerstoff-alkyliertes Produkt 116 identifizierte. Dieses Öl destillierte ich nochmals über eine 30 cm lange Ringspaltkolonne.

In geringer Ausbeute gewann ich ein sauberes N-Methyl-O-(2-dimethylamino-1-methyl)-äthylnitramin (116) als farbloses Öl, das bei einem Druck von 0,02 Torr zwischen 20,5 und 22° siedete, einen Brechungsindex von n_D^{20} = 1,4528 hatte, und dessen Pikrat bei 111 - 112° schmolz. Ein Perchlorat war nicht darstellbar. 116 zeigte im Infrarotspektrum keine symmetrische und keine asymmetrische NO_2-Schwingung, dafür aber bei 1570 cm^{-1} die charakteristische, sehr starke -N=N-Bande.
O

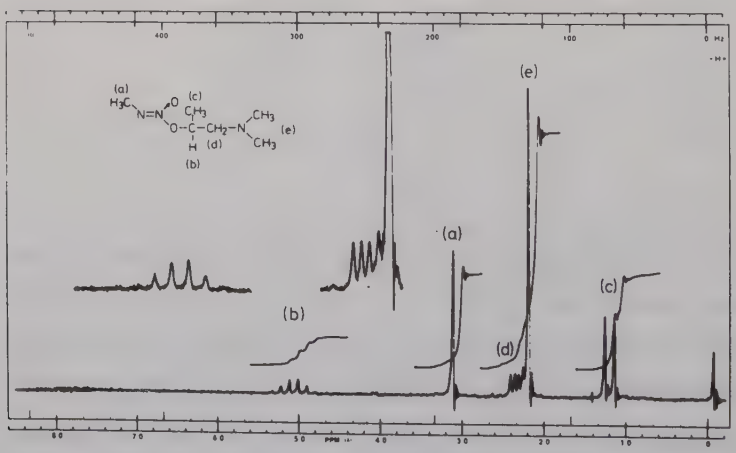


Abb. 26 : ^{1}H-NMR-Spektrum von N-Methyl-O-(2-dimethylamino-1-methyl)-äthylnitramin (116) in CCl_4

Ein in Kohlenstofftetrachlorid aufgenommenes Protonenresonanzspektrum ergab folgende Peaks (Abb. 26): ein Dublett bei δ = 1,27 ppm, das den Methylprotonen (c) zuzuordnen ist, ein Singulett (e) bei δ = 2,25 ppm, das den N,N-Dimethylprotonen zuzuweisen ist. Die $-CH_2$-Gruppe (d) erscheint als Multiplett bei δ = 2,40 ppm, die Methylprotonen der Nitramingruppe (a) als Singulett bei δ = 3,17 ppm und das einzelne Proton (b) als Sextett bei δ = 5,13 ppm.

Nach diesen Ergebnissen destillierte ich jetzt 10 g Rohprodukt an der Ringspaltkolonne. Die einzelnen Fraktionen fing ich in insgesamt zwölf Fraktionierungsgefäßen auf. Gegen Ende der Destillation ging beim $Sdp._{0,01}$ = 56 - 57° in 30proz. Ausbeute eine Fraktion über, die im Kolben erstarrte und bei 32 - 33° schmolz. Sie ließ sich u.a. in das Pikrat vom Fp. 135° und das Perchlorat vom Fp. 95 - 96° umwandeln.

Im Protonenresonanzspektrum, welches ich in Kohlenstofftetrachlorid aufnahm, konnte ich diese Fraktion als 118 identifizieren (Abb. 27). Sie besitzt ein Dublett bei δ = 0,95 ppm, das den Methylprotonen (c) zuzuordnen, und ein Singulett bei δ = 2,25 ppm, das den N,N-Dimethylprotonen (e) zuzuweisen ist. Das einzelne Proton (d) erscheint als Multiplett mit dem Zentrum bei δ = 3,07 ppm, die Methylprotonen (a) der Nitramingruppe liegen bei δ = 3,39 ppm als Singulett, die $-CH_2$-Gruppe (b) besitzt ein Zentrum bei δ = 3,75 ppm. Der zu niederem Feld verschobene Peak ist leicht aufgespalten.

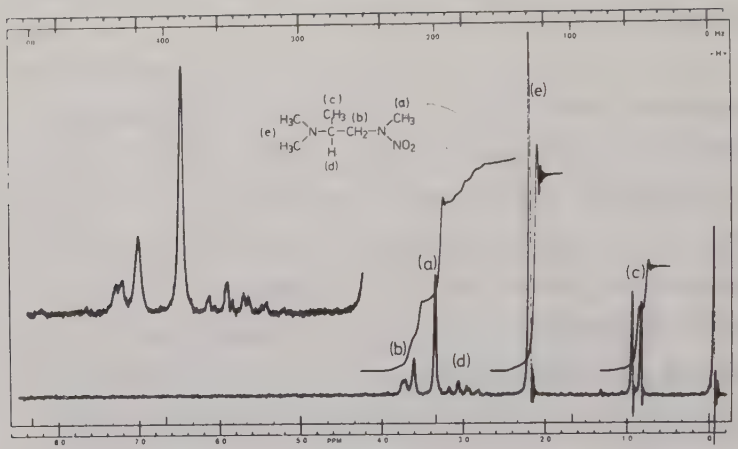


Abb. 27 : ^{1}H-NMR-Spektrum von N-Methyl-N-(2-dimethylamino-2-methyl)-äthylnitramin (118) in CCl_4

Im Infrarotspektrum liegt die symmetrische Schwingung der NO_2-Gruppe bei 1510 cm^{-1} und die asymmetrische bei 1325 cm^{-1}.

Alle anderen Fraktionierungskolben enthielten stets ein Gemisch aus N-Methyl-N-(2-dimethylamino-1-methyl)-äthylnitramin (117) mit wachsender Konzentration von N-Methyl-N-(2-dimethylamino-2-methyl)-äthylnitramin (118), die ersten beiden sogar noch Sauerstoff-alkyliertes Derivat 116. Dies konnte ich durch protonenresonanzspektroskopische Untersuchungen belegen (Abb. 28).

Da sich, wie ich schon mehrmals beschrieb, die Sauerstoff-alkylierten Derivate bei der d.c. Trennung zersetzten, die Stickstoff-alkylierten Produkte aber deutlich wanderten und unterschiedliche Rf-Werte besaßen, versuchte ich auf diese

Art und Weise eine präparative Trennung von 117 und 118.

Die obere Zone des Chromatogramms konnte ich durch ein Protonenresonanzspektrum schnell als das eben beschriebene N-Methyl-N-(2-dimethylamino-2-methyl)-äthylnitramin (118) identifizieren.

Demnach sollte die untere Zone das dritte noch gesuchte Isomere - das N-Methyl-N-(2-dimethylamino-1-methyl)-äthylnitramin (117) enthalten. Tatsächlich ergab das Rohprodukt aber ein Protonenresonanzspektrum, das in vielem dem Sauerstoff-alkylierten Produkt 116 sehr ähnlich war. Durch Destillation im Hochvakuum konnte ich das gewünschte, saubere Produkt 117 erhalten.

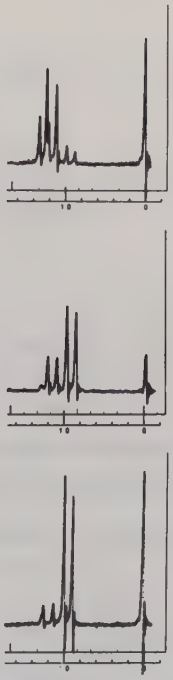


Abb. 28 : ^{1}H-NMR-Spektren der Isomerentrennung an der Ringspaltkolonne

Es siedete bei einem Druck von 0,02 Torr bei 55 - 56°, der Brechungsindex n_D^{20} betrug: 1,4694. Sein Perchlorat schmolz bei 135 - 136°, sein Pikrat bei 162 - 164° und sein Hydrochlorid bei 187 - 188°.

Das in Kohlenstofftetrachlorid aufgenommene ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 29) zeigt ein Dublett (b) bei δ = 1,17 ppm. Ein Singulett (e) bei δ = 2,25 ppm ist den N,N-Dimethylprotonen zuzuweisen. Unter diesem Singulett liegt das

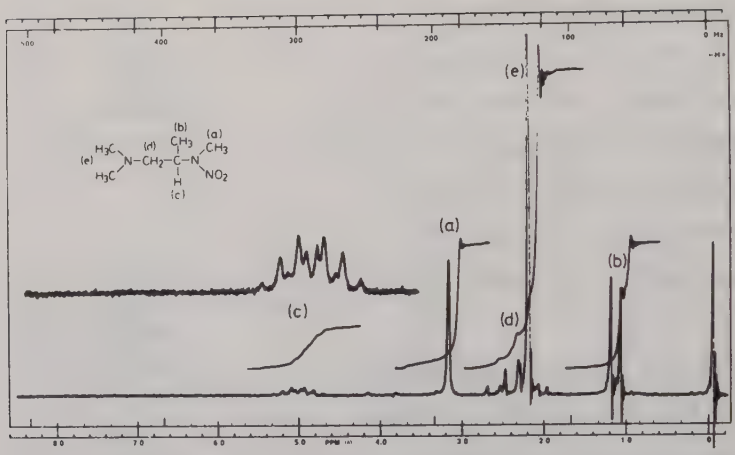


Abb. 29 : ^{1}H-NMR-Spektrum von N-Methyl-N-(2-dimethylamino-1-methyl)-äthylnitramin (117) in CCl_4

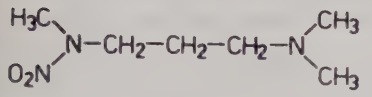
Multiplett (d) der $-CH_2-$Gruppe mit dem Zentrum bei δ = 2,30 ppm Die Methylprotonen der Nitramingruppe (a) bilden ein Singulett bei δ = 3,22 ppm. Das einzelne Proton (c) hat ein Multiplett bei δ = 5,08 ppm. Es ist etwa gleich stark zu niederem Feld verschoben, wie das einzelne Proton im ähnlich gebauten N-Methyl-N-isopropylnitramin (Abb.10).

Umsetzung mit einem γ-halogenierten Amin

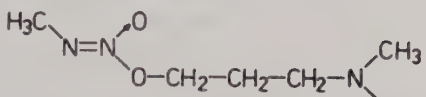
Auch der Einsatz eines γ-halogenierten Amins sollte versucht werden.

Ich erhitzte also 3-Dimethylamino-1-chlorpropan mit Methylnitramin-Natrium fünf Stunden zu Sieden und arbeitete wie gewöhnlich auf. Nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum enthielt das

Rohprodukt sowohl 119 als auch 120.



119



120

Die Trennung der beiden Isomeren konnte ich im Hochvakuum über eine Vigreux-Kolonne erreichen. Auf diese Weise erhielt ich aus 9,4 g Methylnitramin (1) und 15,0 g 3-Dimethylamino-1-chlorpropan 24 % Stickstoff-alkyliertes Produkt 119 und 34 % Sauerstoff-alkyliertes Derivat 120. Wieder besaßen beide Isomere einen so hohen Dampfdruck, daß ich zur Analyse Derivate heranziehen mußte. Wie in ihren physikalischen Daten unterschieden sich 119 und 120 auch in ihren Spektren. Im IR-Spektrum hatte 120 keine NO_2-Schwingung, während sie im Produkt 119 bei 1577 cm^{-1} und 1305 cm^{-1} lag.

Noch deutlicher war der Unterschied beider Isomere im Protonenresonanzspektrum zu sehen, welches ich in Kohlenstofftetrachlorid aufnahm (Abb. 30 und 31).

Das Sauerstoff-alkylierte Produkt 120 hatte folgende Peaks: 2 übereinander liegende Tripletts bei δ = 1,82 ppm, das den Protonen (c) zuzuordnen ist, und ein Singulett bei δ = 2,17 ppm, das den N,N-Dimethylprotonen (e) entspricht. Die Protonen (d) erscheinen bei δ = 2,33 ppm als Triplett, die Protonen (a) der Methylgruppe an der Nitraminfunktion bei δ = 3,14 ppm als Singulett und die Protonen (b) bei δ = 4,33 ppm als Triplett (Abb. 30).

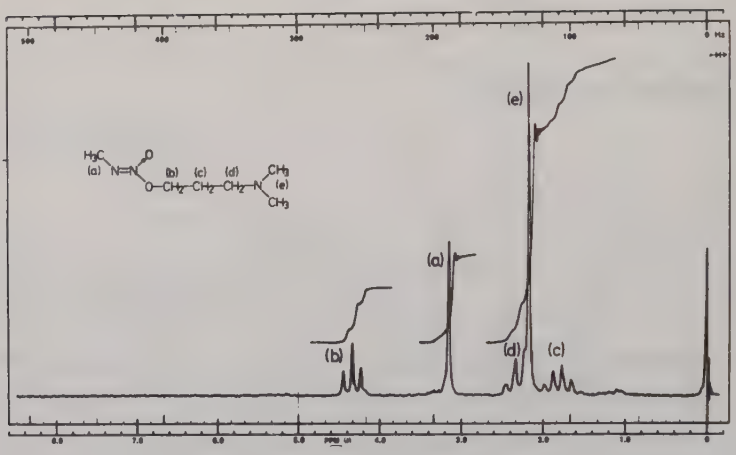


Abb. 30 : ^{1}H-NMR-Spektrum von 120 in CCl_4

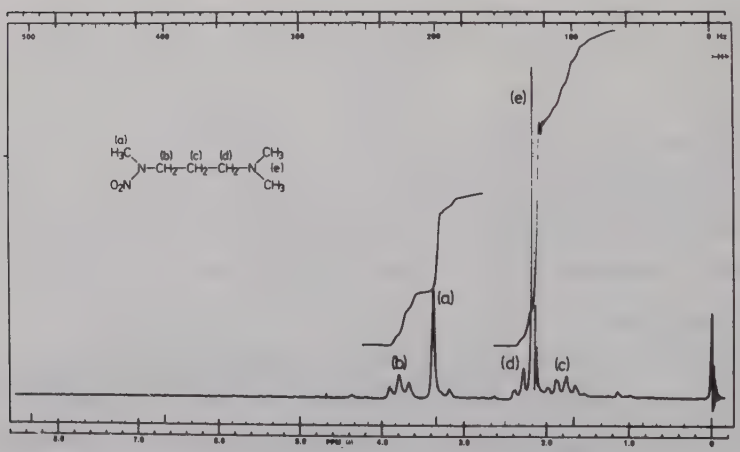


Abb. 31 : ^{1}H-NMR-Spektrum von 119 in CCl_4

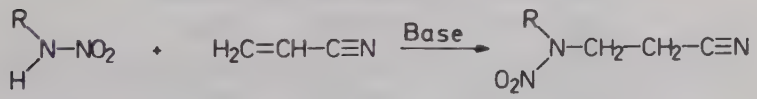
Beim Stickstoff-alkylierten Derivat 119 befanden sich die Protonen (c) mit 2 übereinander liegenden Tripletts bei δ = 1,82 ppm, die N,N-Dimethylprotonen (e) erscheinen

als Singulett bei δ = 2,17 ppm. Die Protonen (d) bilden ein Triplett bei δ = 2,28 ppm, die Methylprotonen (a) der Nitramingruppe ein Singulett bei δ = 3,36 ppm und die Protonen (b) ein Triplett bei δ = 3,78 ppm (Abb. 31).

3.2.9. Cyanäthylierungen und Folgeprodukte

Cyanäthylierungen von Nitraminen sind bereits von KISSINGER und SCHWARTZ [41] beschrieben worden (siehe auch Kap.3.2.5. und 3.2.7.). Mich interessierte jedoch diese Reaktion trotzdem, weil ich die funktionellen Gruppen weiter verändern wollte.

Ich setzte 1 mit Acrylnitril und Triton B als Base um und erhielt dasselbe Produkt wie aus ß-Brompropionitril und Methylnitramin-Natrium. 121 stellte ich analog dar (Tabelle 19).

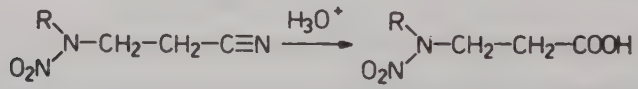


Nr.	R	Sdp.	Ausbeute
86	$-CH_3$	Kp.0,05 85–86°	77%
121	$-CH_2-CH_3$	Kp.0,05 90–91°	86%

Tabelle 19 : Michael-Additionsprodukte an Acrylnitril

Die Nitrile 86 und 121 konnte ich durch nur 2stdg. Kochen mit konz. Salzsäure in guten Ausbeuten zur 4-Nitro-4-aza-pentansäure (122) und zur 4-Nitro-4-azahexansäure (123) verseifen.

122 schmolz nach dem Umkristallisieren aus Dichloräthan bei 55 - 57°. FRANKEL und KLAGER [42] geben 53 - 54° an. 123 konnte ich nach der Destillation im Hochvakuum über einen Retortenbügel (0,04 Torr, Luftbad 180 - 185°) kristallin erhalten, indem ich es in flüssigem Stickstoff unterkühlte. Fp.: 25 - 26° (Tabelle 20).



Nr.	R	Fp.	Ausbeute
122	$-CH_3$	55–57°	67%
123	$-C_2H_5$	25–26°	81%

Tabelle 20 : Carbonsäuren aus den Nitrilen 86 und 121

Gegenüber den Nitrilen 86 und 121 hat sich in den Protonenresonanzspektren der Säuren die Lage der Peaks nicht verändert. Zusätzlich erscheint in Deuterochloroform das acide Proton für 122 bei δ = 9,38 ppm, das für 123 bei δ = 10,85 ppm (Abb. 32).

Da ich die Carbonsäuren 122 und 123 zu weiteren Umsetzungen verwenden wollte, überführte ich diese in die Säurechloride 124 und 125, indem ich 2 Stunden lang mit Thionylchlorid in Chloroform erhitzte.

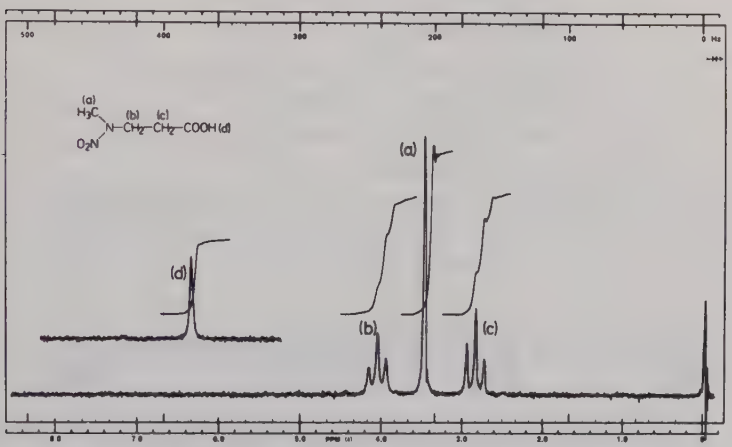
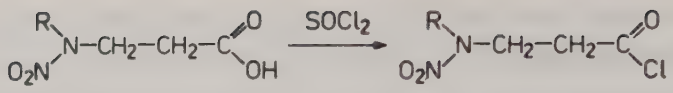


Abb. 32 : ^{1}H-NMR-Spektrum von 4-Nitro-4-azapentansäure (122) in $CDCl_3$

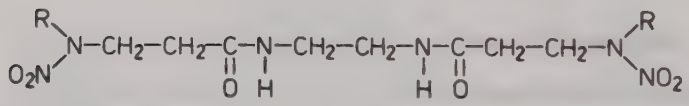
Die Säurechloride (Tabelle 21) erwiesen sich als hinreichend sauber für die folgenden Untersuchungen, so daß ich sie sofort einsetzte.

So erhielt ich mit Äthylendiamin in frisch über Phosphorpentoxid destilliertem Acetonitril unter guter Kühlung die Verbindungen 126 und 127 (Tabelle 22).



Nr.	R	Ausbeute
124	$-CH_3$	93%
125	$-C_2H_5$	88%

Tabelle 21 : Säurechloride aus den Carbonsäuren 122 und 123 (124 s.auch Ref. 42)

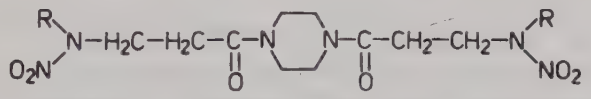


Nr.	R	Fp.	Ausbeute
126	$-CH_3$	187–188°	56 %
127	$-C_2H_5$	194–195°	53 %

Tabelle 22 : Umsetzungsprodukte von 124 und 125 mit Äthylendiamin

Ebenso gut sollten 124 und 125 in Acetonitril mit Piperazin reagieren. Während ich 124 glatt zu 128 umsetzen konnte, isolierte ich unter gleichen Bedingungen aus 125 und Piperazin nur Piperazin-hydrochlorid, das bei der IR-Spektroskopie mit authentischem Material übereinstimmte.

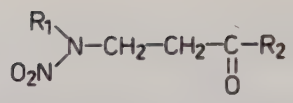
Ließ ich dagegen 125 zu der stöchiometrisch doppelten Menge Piperazin - gelöst in Dioxan - unter Eiskühlung langsam hinzutropfen, so konnte ich nach dem Verdünnen mit Eiswasser und Ansäuern mit Salzsäure 129 kristallin erhalten (Tabelle 23).



Nr.	R	Fp.	Lösungsmittel	Ausbeute
128	$-CH_3$	237–239°	Acetonitril	57%
129	$-C_2H_5$	127–128°	Dioxan	46%

Tabelle 23 : Umsetzungsprodukte von 124 und 125 mit Piperazin

Des weiteren setzte ich unter den eben beschriebenen Bedingungen Anilin und Morpholin mit 124 und 125 um (Tabelle 24). 132 konnte ich dabei nicht kristallin erhalten. Erst beim allmählichen Verdunsten des Lösungsmittels in einer Abdampfschale fiel es in farblosen Kristallen an, die ich aus Äthanol umkristallisierte. Die zu 132 analoge Äthylverbindung konnte ich nicht in Dioxan oder Acetonitril gewinnen. Stets isolierte ich Morpholinhydrochlorid.



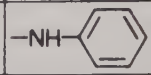
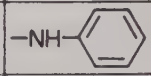
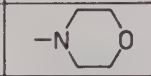
Nr.	R_1	R_2	Fp.	Ausbeute
130	$-CH_3$		115–116°	85%
131	$-C_2H_5$		79–80°	84%
132	$-CH_3$		116–117°	91%

Tabelle 24 : Umsetzungsprodukte von 124 und 125 mit Anilin und Morpholin

Abbildung 33 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung 132.

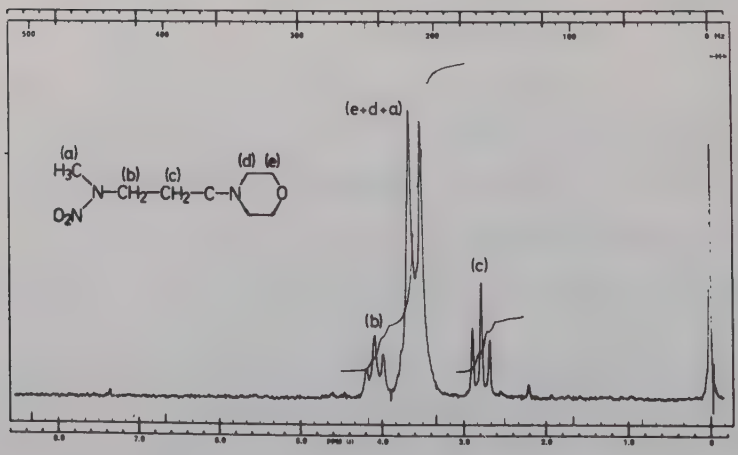


Abb. 33 : ^{1}H-NMR-Spektrum von 132 in $CDCl_3$

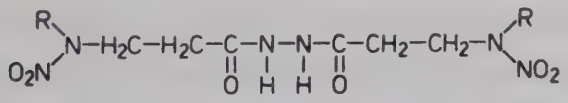
Die Methylprotonen (a) liegen unter den Morpholinprotonen (e) + (d) (δ = 3,65 ppm und δ = 3,52 ppm) wie das Integralverhältnis wiedergibt. Die Protonen (b) und (c) erscheinen als Tripletts mit den Zentren bei δ = 4,08 ppm und δ = 2,78 ppm.

Wie mit Aminen sollten auch Reaktionen mit Hydrazin möglich sein.

Unter Rühren und Kühlen mit flüssigem Stickstoff tropfte ich zu der stöchiometrisch doppelten Menge des Säurechlorids in Acetonitril eine Lösung von 80proz. Hydrazin in demselben Lösungsmittel hinzu. In stark exothermer Reaktion fielen die Derivate 133 und 134 an. Beide konnte ich aus Wasser umkristallisieren (Tabelle 25).

Wählte ich das Verhältnis Säurechlorid : Hydrazin = 1 : 1, erhielt ich auch hierbei nur die symmetrischen Bisaddukte 133 und 134. Dies konnte ich sowohl durch ein IR- (nur eine einzelne NH-Schwingung), als auch durch ein Protonenresonanzspektrum belegen.

Abb. 34 zeigt das symmetrische Bisaddukt 134.



Nr.	R	Fp.	Ausbeute
133	$-CH_3$	182–183°	65 %
134	$-C_2H_5$	190–191°	55 %

Tabelle 25 : Umsetzungsprodukte von 124 und 125 mit Hydrazin

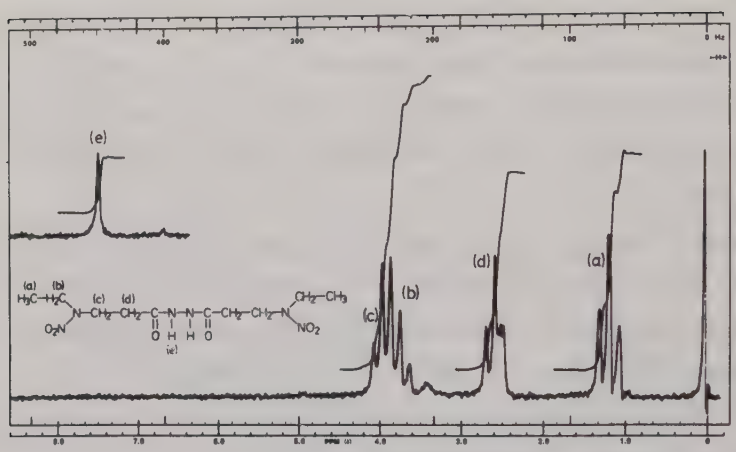
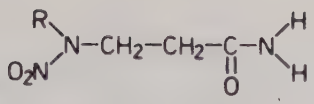


Abb. 34 : ^{1}H-NMR-Spektrum von 134 in D_6-DMSO

Die Protonen (a) der Äthylgruppe bilden ein Triplett bei δ = 1,17 ppm, die CH_2-Protonen der Äthylgruppe ein Quadruplett (b) mit dem Zentrum bei δ = 3,73 ppm. Die CH_2-Gruppe (c) bildet ein Triplett bei δ = 3,93 ppm und die Protonen (d) ein Triplett bei δ = 2,55 ppm. Das einzelne Proton (e) erscheint als Singulett im Offset bei δ = 9,96 ppm.

Um zu unsubstituierten Säureamiden von 122 und 123 zu gelangen, versuchte ich, die Säurechloride 124 und 125 mit Ammoniak umzusetzen. Unter Rühren und Eiskühlung ließ ich 124 oder 125 zu einem Überschuß 30proz. wäßriger Ammoniaklösung hinzutropfen. Sofort fiel ein Kristallisat der Verbindungen 135 oder 136 an, das ich aus Wasser oder Äthanol umkristallisieren konnte (Tabelle 26).

136 entspricht dem Produkt, das KISSINGER und SCHWARTZ [41] durch Michael-Addition von 10 an Acrylamid erhielten.



Nr.	R	Fp.	Ausbeute
135	$-CH_3$	91–92°	91%
136	$-C_2H_5$	97–98	84%

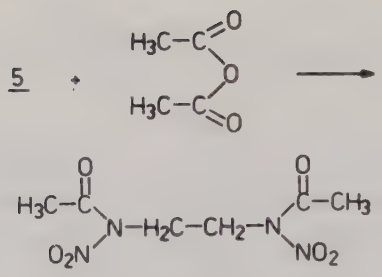
Tabelle 26 : Umsetzungsprodukte von 124 und 125 mit Ammoniak

4. Acylierungsreaktionen

Schon Ende des vorigen Jahrhunderts versuchten THOMAS [45] und FRANCHIMONT [17,29], acylierte Nitramine durch Umsetzung der freien Nitramine mit Säureanhydriden herzustellen. Beide fanden, daß primäre Nitramine mit Säureanhydriden nicht reagieren.

1949 gelang es WOODCOCK [46], durch Umsetzung von Äthylendinitramin (5) mit Acetanhydrid, in geringen Ausbeuten N,N'-Diacetyl-äthylendinitramin (137) zu erhalten.

Ebenfalls unbefriedigende Ergebnisse lieferten Umsetzungen von Nitraminen mit Säurechloriden. Entweder reagierten diese überhaupt nicht, oder es trat völlige Zersetzung ein. So konnte FRANCHIMONT [17] nachweisen, daß Acetylchlorid mit dem Silbersalz des Methylnitramins unter Entweichen von Distickstoffmonoxid reagiert.



137

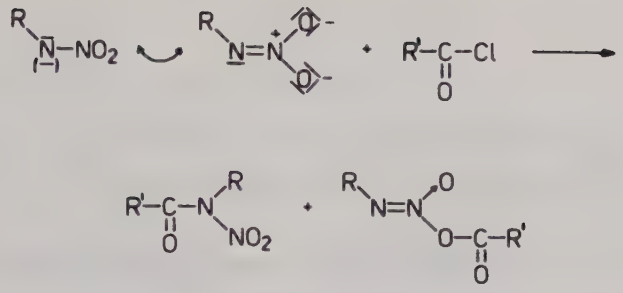
Ähnlich verhielt sich Benzoylchlorid bei den Reaktionen mit den Silbersalzen von Methyl- und Isopropylnitramin. Dennoch sollten acylierte Nitramine = N-Nitro-amide auf zwei Wegen zugänglich sein:

1. aus Säurechloriden und Nitramin-Natriumsalzen
2. durch Nitrierung von Säureamiden

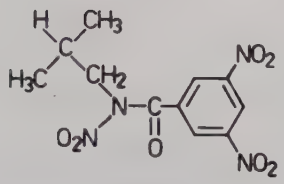
4.1. Umsetzungen von Säurechloriden mit Nitramin-Natriumsalzen

FRANCHIMONT deutete diesen Weg 1 schon an. Hierbei sollten sowohl Sauerstoff- als auch Stickstoff-acylierte Nitramine entstehen können (Schema 21).

WHITE und GRISLEY Jr. [47] setzten z.B. das Natriumsalz von Isobutylnitramin mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Kohlenstofftetrachlorid um und erhielten ein Gemisch aus 3,5-Dinitrobenzoesäureanhydrid und 3,5-Dinitrobenzoesäure, daneben in nur 2proz. Ausbeute N-(Isobutyl)-N-nitro-3,5-dinitrobenzamid (138).

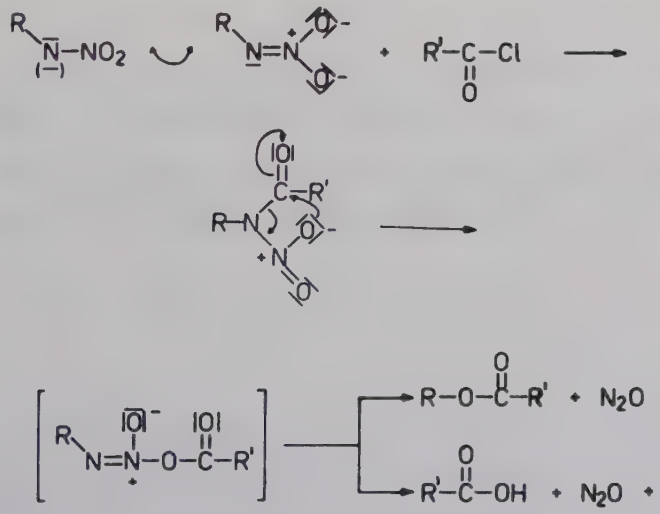


Schema 21



138

Sie nehmen an, daß u.a. Diazoxyester als Zwischenprodukte entstehen (Schema 22).



Olefine, die R entsprechen

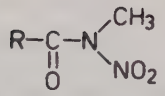
Schema 22

Setzten sie dagegen das Natriumsalz von (+) sec. Butylnitramin mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Chloroform um, erhielten sie 3,5-Dinitrobenzoesäure sowie deren Natriumsalz, 6,6 % Dinitrobenzoesäure-sec.-butylester und 35 % Butylnitramin, aber kein N-(sec.-butyl)-N-nitro-3,5-dinitrobenzamid.

Da sich bei den vorher beschriebenen Alkylierungsreaktionen Acetonitril als äußerst günstiges Lösungsmittel erwiesen hatte, lag es nahe, dies auch bei Acylierungen von Nitramin-Natriumsalzen einzusetzen, zumal in Kohlenstofftetrachlorid und in Chloroform nur schlechte oder gar keine Ergebnisse erzielt worden waren. Tatsächlich konnte ich in wasserfreiem Acetonitril in guten Ausbeuten die gewünschten Produkte erhalten, wie Tabelle 27 zeigt.

Neben Spuren der entsprechenden Säureanhydride (entstanden aus den Säurechloriden) konnte ich ^{1}H-NMR-spektroskopisch keine Nebenprodukte nachweisen, auch fand ich keinen Hinweis auf die Gegenwart Sauerstoff-acylierter Nitramine.

Während ich 139 destillativ vom Säureanhydrid abtrennte, schieden sich 140 - 143 beim Entfernen des Acetonitrils ab und ließen sich aus Äthanol analysenrein gewinnen.



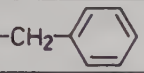
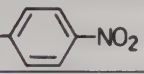
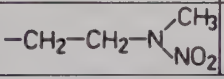
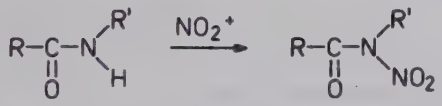
Nr.	R	Kp./Fp.	n_D^{20}	Ausbeute
139	$-CH_3$	Kp.12 58–59°	1,4657	64 %
140		60–61°		55 %
141		53–54°		39 %
142		57–58°		64 %
143		54–55°		52 %

Tabelle 27 : Umsetzungsprodukte aus Nitramin-Natrium-salzen und Säurechloriden in Acetonitril

4.2. Nitrierung von Säureamiden

Durch Nitrieren von monosubstituierten Amiden sollten ebenfalls Acylnitramine zugänglich sein.

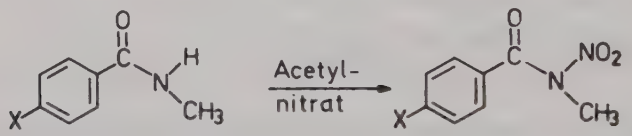


In einigen Fällen konnte direkte Nitrierung von Säureamiden erreicht werden, wenn R' ein aliphatischer Rest - gewöhnlich Methyl - und R ebenfalls aliphatisch war [47)]

oder eine Aminogruppe [17,48] sowie eine Alkoxylgruppe darstellte [47, 49, 50, 51].

Sobald für R ein aromatischer Rest eintrat [52, 53, 54, 55], wurde im Ring nitriert, mit oder ohne Substitution des Amidwasserstoffs.

CAMPBELL und PETERSON [56] stellten monosubstituierte N-Nitro-N-methylbenzamide durch Nitrieren der entsprechenden ringsubstituierten N-Methylbenzamide mit Acetanhydrid und rauchender Salpetersäure oder mit Acetanhydrid und Kupfer(II) nitrat dar. In beiden Fällen wirkt Acetylnitrat als Nitrierungsagens.



WHITE und GRISLEY Jr. [47] fanden, daß N-Alkyl-3,5-dinitrobenzamide in guten Ausbeuten durch Salpetersäure und Schwefeltrioxid am Amidwasserstoff nitriert werden.

Zunächst versuchte ich, methyl- und äthylsubstituierte Säureamide mit verschiedenen Nitrierungsmitteln wie: 96proz. Salpetersäure/Acetanhydrid, 96proz. Salpetersäure/konz. Schwefelsäure oder Acetanhydrid und Kupfer(II)nitrat zu nitrieren. Stets erhielt ich aber die den substituierten Amiden entsprechenden Ester.

Sodann bediente ich mich der Methode von RUNGE und TREIBS [57], die in guten Ausbeuten Barbiturate am Stickstoff nitriert hatten. Das benutzte Distickstoffpentoxid

stellte ich immer frisch her, indem ich 96proz. Salpetersäure mit flüssigem Stickstoff einfror. An diesen Kolben schloß ich eine mit Chloroform gefüllte Kühlfalle an, die ich vorher tariert hatte. Zu der eingefrorenen Salpetersäure gab ich anschließend die berechnete Menge Phosphorpentoxid. Ich ließ bei Raumtemperatur auftauen und erwärmte anschließend auf dem Wasserbad, um das Distickstoffpentoxid ins Chloroform überzudestillieren. Gleichzeitig mitentstehendes Distickstofftetroxid löste sich nicht merklich in Chloroform.

Die so erhaltene Distickstoffpentoxid-Lösung kühlte ich in einem Dreihalskolben auf -60° ab und gab die berechnete Menge N-Alkylamid unter Rühren hinzu. Ich rührte so lange weiter, bis die Lösung Raumtemperatur erreichte, was wichtig ist, da bei einigen Versuchen bei 0° noch keine Nitrierung stattgefunden hatte. Die Chloroformphase wusch ich mit Wasser bis zur neutralen Reaktion.

Nachdem ich meine Untersuchungen über Acylierungsreaktionen von Nitraminen beendet hatte, stieß ich per Zufall auf eine Veröffentlichung von WHITE, CHEN und DOLAK [58] über N-Nitroamide und N-Nitrocarbamate.

Diese hatten ebenfalls mit der Distickstoffpentoxid-Methode schon N-Methyl-N-nitroacetamid (139) und N-Nitrovalerolactam herstellen können, dabei aber das Auftreten von Nebenprodukten, hauptsächlich von Salpetersäureestern beschrieben.

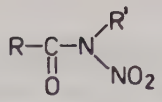
Bei meinen Untersuchungen konnte ich keine Salpetersäureester feststellen, selbst die Kernresonanzspektren der immer

leicht gelb gefärbten Rohprodukte zeigten keine fremden Signale. Ebenso hatten die Autoren 147 herstellen können, indem sie das Natriumsalz von Äthylnitramin mit Propionylchlorid in Aceton umsetzten. Sie erhielten 147 allerdings nur in 20proz. Ausbeute neben viel Propionsäureanhydrid, während ich in Acetonitril nur Spuren der entsprechenden Säureanhydride fand.

Wie Tabelle 28 zeigt, konnte ich mit der Distickstoffpentoxid-Methode alle gewünschten acylierten Nitramine - bis auf N-Äthyl-N-nitrobenzamid (150), das zwar im Rohprodukt laut Protonenresonanzspektrum vorhanden war, ich aber nicht sauber isolieren konnte - in guten Ausbeuten erhalten.

Während alle anderen flüssigen acylierten Produkte so stabil waren, daß ich sie unzersetzt destillieren konnte, zersetzte sich 150 bei der Destillation im Hochvakuum zu Benzoesäureäthylester und Distickstoffoxid.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches konnte ich das Rohprodukt von 150 weder durch Unterkühlen in flüssigem Stickstoff, noch durch 14tägiges Aufbewahren im Kühlschrank kristallin erhalten. Es schieden sich zwar einige Kristalle ab, die sich nach dem Abtrennen aber wieder verflüssigten. Sie ergaben ebenso streuende Analysenwerte, wie die Flüssigkeit, die ich durch zweimalige chromatographische Reinigung des Rohproduktes über eine neutrale Aluminiumoxidsäule mit trockenem Chloroform gewinnen konnte. Ich bin mir allerdings sicher, daß N-Äthyl-N-nitrobenzamid vorgelegen hat, da sowohl IR- als auch Protonenresonanzspektrum die zu erwartenden Peaks zeigten.



Nr.	R	R'	Sdp./Fp.	n_D^{20}	Ausbeute
144	$-H$	$-CH_3$	Kp.12 52–53°	1,4728	36 %
145	$-CH_3$	$-C_2H_5$	Kp.12 57°	1,4586	72 %
146	$-C_2H_5$	$-CH_3$	Kp.12 69–70°	1,4626	58 %
147	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	Kp.12 70–71°	1,4530	66 %
148	$-CH_2-C\equiv N$	$-CH_3$	108–110°		93 %
149	$-CH_2-C\equiv N$	$-C_2H_5$	93°		83 %
150		$-C_2H_5$	nicht sauber zu erhalten		
151		$-C_2H_5$	81–82°		89 %
152		$-CH_3$	80–81°		96 %
153		$-C_2H_5$	41–42		94 %
154	3-nitro-C_6H_4	$-CH_3$	62°		92 %
155	3-nitro-C_6H_4	$-C_2H_5$	62–63°		95 %
156	3,5-dinitro-C_6H_3	$-CH_3$	144–145°		96 %
157	3,5-dinitro-C_6H_3	$-C_2H_5$	109°		80 %

Tabelle 28

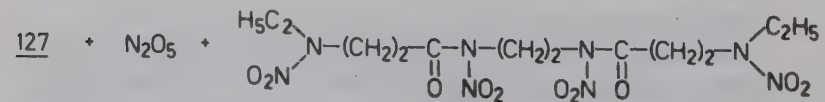
N-Methyl-N-nitrobenzamid (140) fiel auf diesem Wege ebenfalls als flüssiges Rohprodukt an, ich konnte es aber über Nacht im Kühlschrank kristallin erhalten. In beiden Produkten, 140 und 150, war somit nur Nitrierung am Stickstoff eingetreten.

Anders verhielt sich N-Methyl-phenylessigsäureamid. Der Amidwasserstoff wurde zwar teilweise substituiert, gleichzeitig trat aber auch Ringnitrierung ein. Ein analysenreines Produkt erhielt ich mit der Distickstoffpentoxid-Methode nicht.

Die Verbindungen 140, 142, 152 und 154 hatten CAMPBELL und PETERSON [56] durch Nitrieren von N-Methylbenzamiden mit konzentrierter, rauchender Salpetersäure und Acetanhydrid erhalten können. Sie nehmen an, daß N-Methyl-N-nitroverbindungen stabiler sind als acylierte Nitramine mit anderen N-Alkylgruppen, eine Vermutung, die ich auf Grund meiner Untersuchungen nicht ohne weiteres bestätigen kann.

Acylierte bisfunktionelle Nitramine sollte ich erhalten, wenn ich die Verbindung 126 oder 127 an ihren Amidwasserstoffen mit Distickstoffpentoxid nitriere.

Um dies zu überprüfen, setzte ich 127 in die Reaktion ein. Nach dem Aufarbeiten blieb ein gelbes Öl zurück, das nach Zugabe einiger Tropfen Äthanol und Reiben mit einem Glasstab kristallin anfiel.



158

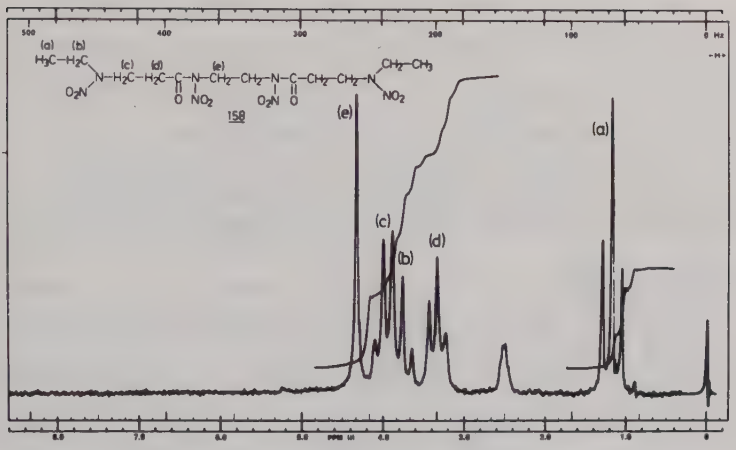
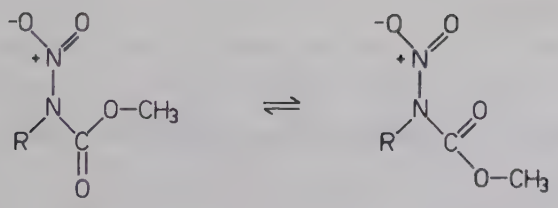


Abb. 35 : ^{1}H-NMR-Spektrum von 158 in D_6-DMSO

In Verbindung 158 (Abb. 35) besitzt die Äthylgruppe ein Triplett (a) bei δ = 1,18 ppm und ein Quadruplett (b) mit dem Zentrum bei δ = 3,82 ppm. Die CH_2-Gruppen (c) und (d) bilden Tripletts bei δ = 4,00 ppm und δ = 3,34 ppm. Die CH_2-Protonen der Äthylenbisnitraminfunktion (e) erscheinen als Singulett bei δ = 4,33 ppm.

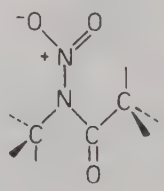
WHITE und Mitarbeiter [58] vermuteten, daß N-Nitrocarbamate als Gemische von zwei Rotationsisomeren Va und Vb vorliegen,



Va ⇌ Vb

denn im Infrarotspektrum erschienen zwei Carbonylbanden.

Bei den von ihnen hergestellten acylierten Nitraminen 139, 147 und N-Nitrovalerolactam stellten sie allerdings nur eine Carbonylbande im IR-Spektrum fest. Sie nehmen an, daß dies mit der Raumerfüllung der Alkylgruppen, im Vergleich zum Sauerstoff, zusammenhängt [59]. Daher sollten acylierte Nitramine hauptsächlich in folgender Konformation VI vorliegen:



VI

Ich konnte bei den Verbindungen 140, 148, 149, 155 und 157 eine leichte Aufspaltung der Carbonylbanden feststellen, aber bei keinem der Derivate durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie bis -80° Rotationsbehinderung erkennen.

Daraus sollte man folgern können, daß die untersuchten Acylnitramine entweder nur in einer einzigen, der von WHITE [58] vorgeschlagenen Konformation, vorliegen, oder aber, daß die Drehung um die N-C(=O)-Achse in VI unter diesen Bedingungen noch zu schnell erfolgt.

5. Zusammenfassung

Die Natriumsalze von Methyl- und Äthylnitramin lieferten in Äthanol mit einfachen Alkylhalogeniden, z.B. Methyljodid, Allylbromid und 1,2-Dibromäthan nur N-alkylierte Derivate, mit Benzylhalogeniden aber N- und O-alkylierte Produkte, wobei die O-alkylierten bei der Destillation im Hochvakuum in Aldehyd und Diazoalkan zerfielen.

α-halogenierte Äther setzten sich in Acetonitril mit Nitramin-Natrium in guter Ausbeute zu den N- und O-alkylierten Isomeren um, α-halogenierte Thioäther reagierten dagegen nur sehr schlecht. Die Nitraminomethylsulfide ließen sich jedoch aus Chlormethyl-alkyl-nitraminen mit Mercaptiden erhalten und in die Sulfone überführen.

Natramin-Natriumsalze ergaben mit α-halogenierten Aminen ausschließlich N-alkylierte Derivate. Dieselben Produkte entstehen durch Spaltung von Aminalen mit freien Nitraminen.

Mit ß-halogenierten Äthern reagierten die Natriumsalze der Nitramine nicht, im Gegensatz dazu mit ß-halogenierten Thioäthern. Die dabei entstehenden Isomeren zersetzten sich bei der Destillation im Hochvakuum. Die N-alkylierten Derivate ließen sich allerdings im Isomerengemisch in ihre Sulfone überführen, welche gleichfalls bei der Michael-Addition der freien Nitramine an Vinylsulfone entstanden.

Mit ß-halogenierten-Cycloalkylaminen bildete Methylnitramin-Natrium Gemische aus N- und O-alkylierten Produkten, während nicht cyclische ß-Halogenäthyl-dialkylamine mit diesen nur

N-alkylierte Derivate lieferten.

Die entsprechenden O-alkylierten Isomeren konnten aus dem Silbersalz des Methylnitramins in Äther oder Aceton erhalten werden. Äthylnitramin-Natrium ergab mit allen ß-halogenierten Aminen Gemische beider Isomeren.

Cyanäthylierungsprodukte ließen sich zu Carbonsäuren verseifen, die in Hydrazide und verschieden substituierte Amide übergeführt werden konnten.

Die Umsetzungen von Nitramin-Natrium mit Säurechloriden in Acetonitril führten ausschließlich zu N-acylierten Nitraminen. Dieselben Produkte konnten aus monosubstituierten Amiden durch Nitrieren mit Distickstoffpentoxid erhalten werden.

B. Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Beim Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluß sind alle Apparaturen durch Evakuieren, Abflammen und Durchleiten von getrocknetem Stickstoff von der Restfeuchtigkeit befreit und die verwendeten Lösungsmittel auf üblichem Wege gereinigt und getrocknet worden. Beim Arbeiten in alkoholischer Lösung wurde 96 - 97proz. Äthanol verwendet.

Die ^{1}H-NMR-Spektren sind mit dem Kernresonanzspektrometer T-60 der Firma VARIAN ASSOCIATES aufgenommen worden (TMS als innerer Standard bei 40^{o} gemessen, die Angaben in ppm beziehen sich auf die δ-Skala).

Es wurden folgende Abkürzungen verwendet: S = Singulett, D = Dublett, T = Triplett, Q = Quadruplett, M = Multiplett (Z = Zentrum).

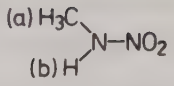
Die Infrarotspektren sind mit den Gittergeräten 221, 237 und 257 der Firma PERKIN-ELMER aufgenommen worden.

Die Elementaranalysen wurden mit dem "185 Carbon-Hydrogen-Nitrogen-Analyser" der Firma HEWLETT-PACKARD durchgeführt. Die theoretischen Werte dazu wurden dem Tabellenwerk von H.GYSEL [60] entnommen.

Die angegebenen Schmelzpunkte (Lindströmblock) sind nicht korrigiert.

Bei allen im theoretischen Teil nicht diskutierten ^{1}H-NMR-Spektren wird die Lage der Peaks im experimentellen Teil angegeben.

Methylnitramin (1)



1

Man löst 20 g Dimethyloxamid in 50 ml HNO_3 crud.(96proz.) auf und gibt unter Vermeidung zu starker Erwärmung (45 - 55°) 100 ml dest. H_2SO_4 konz. hinzu. Die Flüssigkeit erstarrt rasch zu einem dicken Brei des Dinitrokörpers, der auf Eis gegossen wird, anschließend abgetrennt und mit Wasser neutral gewaschen wird.

Nach dem Trocknen werden 10 g des N-N'-Dinitro-dimethyloxamids in kleinen Anteilen mit 21 ml 35proz. Methylaminlösung versetzt. Die Mischung erwärmt sich, und die Substanz verändert sich allmählich. Nach einiger Zeit filtriert man und wäscht mit Wasser.

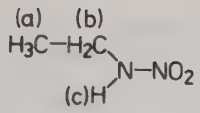
Die wäßrige Lösung enthält Methylnitramin und Methylamin. Das Filtrat wird mit H_2SO_4 angesäuert und dreimal mit 100 ml Äther extrahiert. Die Ätherphase wird über $CaCl_2$ getrocknet, und der Äther am Rotavapor entfernt. Das zurückbleibende Kristallisat wird aus Äther umkristallisiert.

Ausbeute: 6,2 g = 96 % d.Th.

Fp. gefunden: 35°

^{1}H-NMR (CCl_4): 3,23 ppm S (a), 9,79 ppm S (b)

Äthylnitramin (2)



2

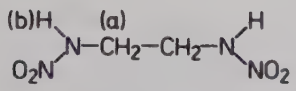
Analog 1, allerdings Aminolyse mit Methylaminlösung, da Spaltung mit Äthylaminlösung nicht gelingt.

Ausbeute: 85 g = 89 % d.Th.

Sdp.$_{0,03}$: 48 - 49°

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,23 ppm T (a), 3,58 ppm Q (b),
9,80 ppm S (c)

Äthylenbisnitramin (5)



5

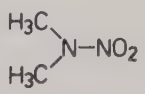
Darstellung nach BACHMANN und Mitarbeitern [61].

Ausbeute: 27 g = 93 % d.Th.

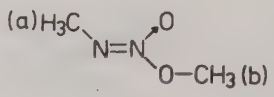
Fp.: 178 - 179°

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 3,63 ppm S (a), 14,93 ppm S (b)

N,N-Dimethylnitramin (11) und trans-O-Methyl-N-methylnitramin (1



11



13

Zu einer in einem Eisbad auf 0° abgekühlten ätherischen Lösung von 5,0 g Diazomethan in einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Calciumchloridrohr wird unter Rühren eine ätherische Lösung von 4,5 g Methylnitramin langsam hinzugetropft. Der Ansatz wird 12 Stunden lang unter Eiskühlung gerührt.

Anschließend wird überschüssiges Diazomethan mit Eisessig zerstört, und der Äther am Rotavapor entfernt.

Aus dem so erhaltenen Rohprodukt läßt sich durch Destillation unter Normaldruck trans-O-Methyl-N-methylnitramin (13) gewinnen.

Ausbeute: 1,2 g = 21 % d.Th.

Sdp.: 80 - 83° n_D^{20} = 1,4259

^{1}H-NMR (CCl_4): 3,20 ppm S (a), 3,99 ppm S (b)

Der verbleibende Destillationsrückstand besteht neben Zersetzungsprodukten aus 12 und 13 aus N,N-Dimethylnitramin (11). Dieser läßt sich aus Äthanol sauber erhalten.

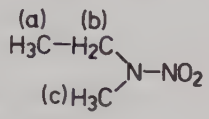
Ausbeute: 2,0 g = 38 % d.Th.

Fp.: 56 - 57°

^{1}H-NMR (CCl_4): 3,96 ppm S

N-Methyl-N-äthylnitramin (14) und trans-O-Methyl-N-äthyl-nitramin (16)

Analog 11 und 13, ausgehend von 9 g Äthylnitramin. Die Isomeren 14 und 16 konnte ich destillativ trennen.



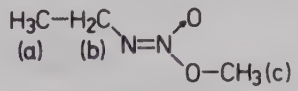
14

14

Ausbeute: 2,4 g = 24 % d.Th.

$Kp._{12}$: 77 - 78° n_D^{20} = 1,4552

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,24 ppm T (a), 3,83 ppm Q (b), 3,37 ppm S (c)



16

16

Ausbeute: 5,3 g = 53 % d.Th.

$Kp._{12}$: 32° n_D^{20} = 1,4283

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,24 ppm T (a), 3,42 ppm Q (b), 3,90 ppm S (c)

Von den Isomeren 14 und 16 ließen sich auf Grund ihres niedrigen Dampfdruckes keine reproduzierbaren Analysenwerte erhalten.

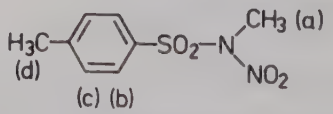
N-Nitro-p-toluolsulfonamid (17)

50 g p-Toluolsulfonamid werden bei -10° in konz. Salpetersäure gelöst, dazu werden 100 ml 98proz., rauchende Salpetersäure so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 0° steigt. Nach einiger Zeit wird auf Eis geschüttet, und der feuchte Niederschlag gesammelt. Dieser wird nochmals in Wasser gelöst, ausgeäthert und die Ätherphase mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Die Ätherphase wird über $CaCl_2$ getrocknet, und der Äther am Rotavapor entfernt. Zurück bleibt eine Flüssigkeit, die beim Unterkühlen in flüssigem Stickstoff alsbald erstarrt.

Ausbeute: 48 g = 76 % d.Th.

Fp.: 111 - 112° aus Äthanol

N-Methyl-N-nitro-p-toluolsulfonamid (19)



19

Weg a

Analog 11 und 13

Ausbeute: 8,6 g = 79 % d.Th. nach dem Umkristallisieren aus Äthanol.

Analyse: $C_8H_7N_2O_4S_1$ (230,23)

Ber.:	C 41,73	H 4,37	N 12,16	S 13,92
Gef.:	C 41,90	H 4,46	N 12,27	S 13,60

^{1}H-NMR (CCl_4): 2,42 ppm S (d), 3,65 ppm S (a),
7,35 ppm und 7,85 ppm Zentren des
A_2B_2-Systems (c+b)

Weg b

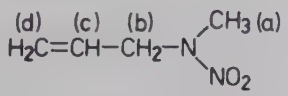
12 g N-Methyl-p-toluolsulfonamid (20) werden zu einer auf -60° abgekühlten Lösung von 10,5 g Distickstoffpentoxid (eineinhalbfache stöch. Menge) in wasserfreiem Chloroform gegeben. Unter Rühren läßt man Raumtemperatur erreichen. Sodann wird die Chloroformphase mit Wasser neutral gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Abziehen des Chloroforms am Rotavapor bleibt ein Öl zurück, das beim Unterkühlen in flüssigem Stickstoff auskristallisiert.

Ausbeute: 11,6 g = 78 % d.Th.

Fp.: 56 - 57° (aus Äthanol)

Die auf den Wegen a und b hergestellten Substanzen besitzen identische IR- und ^{1}H-NMR-Spektren. Mischschmelzpunkte zeigten keine Depression.

N-Allyl-N-methylnitramin (21)



21

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter, Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr und Heizpilz werden 0,9 g Natrium in Äthanol gelöst. Dazu tropft man eine

Lösung von 3,0 g Methylnitramin in 40 ml Äthanol. Nach Bildung des Carbanions gibt man 5,0 g Allylbromid hinzu und erhitzt 3 - 5 Stunden am Rückfluß. Während dieser Zeit fällt NaBr aus. Dieses wird abgetrennt, die äthanolische Phase am Rotavapor nahezu abgezogen und der verbleibende Rückstand nach Zugabe von Wasser mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphase wird über $CaCl_2$ getrocknet und der Äther abgezogen. Das zurückbleibende Öl wird am Hochvakuum destilliert.

Ausbeute: 3,6 g = 79 % d.Th.

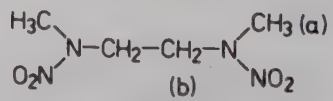
$Kp._{0,03}$: 33 - 34°

Analyse: $C_4H_8N_2O_2$ (116,11)

Ber.:	C 41,37	H 6,93	N 24,12
Gef.:	C 41,43	H 7,04	N 24,18

^{1}H-NMR (CCl_4): 3,35 ppm S (a), 4,40 ppm D (b), im Bereich von 5,07 ppm bis 6,30 ppm die Vinylprotonen (c+d) M.

N,N'-Dimethyl-äthylenbisnitramin (22)



22

Analog 21 aus 3,0 g Methylnitramin und 8,0 g 1,2-Dibromäthan.

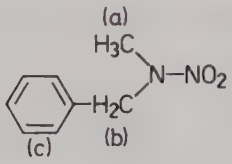
Ausbeute: 4,2 g = 63 % d.Th.

Fp.: 134 - 135° (aus Petroläther)

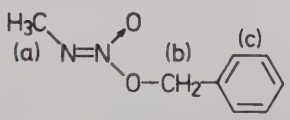
Analyse: $C_4H_{10}N_4O_4$ (178,14)

Ber.:	C 26,97	H 5,65	N 31,44
Gef.:	C 26,85	H 5,60	N 31,69

N-Benzyl-N-methylnitramin (23) und O-Benzyl-N-methylnitramin (24)



23



24

Analog 21 aus 15,2 g Methylnitramin und 25,3 g Benzylchlorid. Das Rohprodukt enthält sowohl 23 als auch 24 welche sich destillativ mit einer 15 cm langen Vigreux-Kolonne am Hochvakuum trennen lassen.

23

Ausbeute: 22,3 g = 67,2 % d.Th.

Fp.: 19 - 20°, $Kp._{0,02}$: 84 - 86° n_D^{20} = 1,5528

Analyse: $C_8H_{10}N_2O_2$ (166,18)

Ber.:	C 57,83	H 6,06	N 16,85
Gef.:	C 57,94	H 5,90	N 16,94

^{1}H-NMR (CCl_4): 3,22 ppm S (a), 4,85 ppm S (b), 7,25 ppm S (c)

24

Ausbeute: 4,7 g = 14,2 % d.Th.

Kp.$_{0,05}$: 56° n_D^{20} = 1,5338

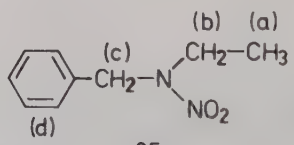
Analyse: $C_8H_{10}N_2O_2$ (166,18)

Ber.: C 57,83 H 6,06 N 16,85

Gef.: C 57,98 H 5,92 N 16,63

^{1}H-NMR (CCl_4): 3,05 ppm S (a), 5,25 ppm S (b),
7,28 ppm S (c)

N-Benzyl-N-äthylnitramin (25)



25

Analog 21 aus 18,0 g Äthylnitramin und 25,3 g Benzylchlorid.

Ausbeute: 14,6 g = 41 % d.Th.

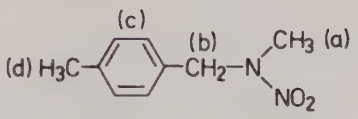
Kp.$_{0,05}$: 83 - 84° n_D^{20} = 1,5423

Analyse: $C_9H_{12}N_2O_2$ (180,20)

Die Substanz besitzt einen so hohen Dampfdruck, daß sie sich vor der Verbrennung verflüchtigt (keine reproduzierbaren Werte).

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,12 ppm S (a), 3,70 ppm Q (b),
4,83 ppm S (c), 7,14 ppm S (d)

N-4-Methylbenzyl-N-methylnitramin (27)



27

Analog 21 aus 7,6 g Methylnitramin und 18,5 g p-Methylbenzylbromid, allerdings wurde nur 10 Minuten am Rückfluß zum Sieden erhitzt, sodann 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: 11,2 g = 62 % d.Th.

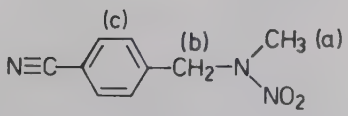
$Kp._{0,02}$: 88 - 89° n_D^{20} = 1,5440

Analyse: $C_9H_{12}N_2O_2$ (180,20)

Ber.:	C 59,98	H 6,71	N 15,55
Gef.:	C 60,03	H 6,73	N 15,40

^{1}H-NMR (CCl_4): 2,30 ppm S (d), 3,22 ppm S (a), 4,83 ppm S (b), 7,12 ppm S (c)

N-4-Cyano-benzyl-N-methylnitramin (28)



28

Analog 27 aus 7,0 g Methylnitramin und 18,0g p-Cyanobenzylbromid.

Ausbeute: 13,1 g = 75 % d.Th.

Fp.: 60 - 61° (nach dem Lösen in Äthanol und Umfällen in Petroläther)

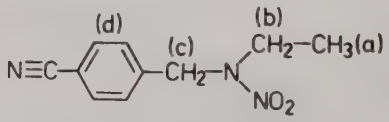
Analyse: $C_9H_9N_3O_2$ (191,19)

Ber.: C 56,54 H 4,75 N 21,98

Gef.: C 56,67 H 4,73 N 21,94

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3,46 ppm S (a), 5,05 ppm S (b), 7,42 ppm und 7,75 ppm Zentren des A_2B_2-Systems (c)

N-4-Cyano-benzyl-N-äthylnitramin (29)



29

Analog 27 aus 8,3 g Äthylnitramin und 18,0 g p-Cyano-benzylbromid.

Ausbeute: 9,1 g = 48 % d.Th.

Fp.: 65 - 66° (aus Äthanol)

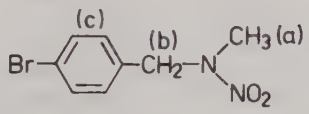
Analyse: $C_{10}H_{11}N_3O_2$ (205,21)

Ber.: C 58,53 H 5,40 N 20,48

Gef.: C 58,38 H 5,47 N 20,38

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,28 ppm T (a), 3,88 ppm Q (b), 5,00 ppm S (c), 7,46 ppm und 7,70 ppm Zentren des A_2B_2-Systems (d)

N-4-Brom-benzyl-N-methylnitramin (30)



30

Analog 27 aus 5,2 g Methylnitramin und 17,0 g p-Brom-benzylbromid.

Ausbeute: 14,4 g = 86 % d.Th.

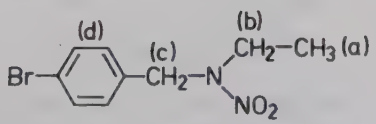
Fp.: 70 - 71° (aus Äthanol)

Analyse: $C_8H_9N_2O_2Br$ (245,08)

Ber.:	C 39,20	H 3,70	N 11,43	Br 32,60
Gef.:	C 38,99	H 3,68	N 11,08	Br 32,12

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3,36 ppm S (a), 4,90 ppm S (b), 7,16 ppm und 7,52 ppm Zentren des A_2B_2-Systems (c)

N-4-Brom-benzyl-N-äthylnitramin (31)



31

Analog 27 aus 6,1 g Äthylnitramin und 17,0 g p-Brombenzyl-bromid.

Ausbeute: 10,5 g = 60 % d.Th.

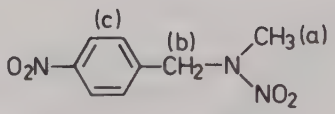
Kp.$_{0,05}$: 118 - 120° n_D^{20} = 1,5746

Analyse: $C_9H_{11}N_2O_2Br$ (259,10)

Ber.:	C 41,72	H 4,28	N 10,81	Br 30,84
Gef.:	C 41,34	H 4,39	N 10,54	Br 31,34

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,16 ppm T (a), 3,75 ppm Q (b), 4,82 ppm S (c), 7,13 und 7,45 ppm Zentren des A_2B_2-Systems (d)

N-4-Nitro-benzyl-N-methylnitramin (32)



32

Analog 27 aus 7,6 g Methylnitramin und 21,6 g p-Nitrobenzylbromid.

Ausbeute: 18,3 g = 87 % d.Th.

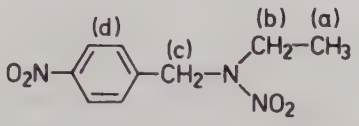
Fp.: 72 - 73° (aus Äthanol)

Analyse: $C_8H_9N_3O_4$ (211,18)

Ber.:	C 45,50	H 4,30	N 19,90
Gef.:	C 45,46	H 4,25	N 20,03

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3,53 ppm S (a), 5,13 ppm S (b), 7,52 ppm und 8,24 ppm Zentren des A_2B_2-Systems (c)

N-4-Nitro-benzyl-N-äthylnitramin (33)



33

Analog 27 aus 9,0 g Äthylnitramin und 21,6 g p-Nitro-benzylbromid.

Ausbeute: 10,1 g = 45 % d.Th.

Fp.: 60 - 61° (aus Äthanol)

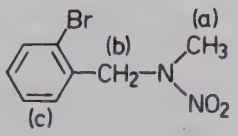
Analyse: $C_9H_{11}N_3O_4$ (225,20)

Ber.: C 48,00 H 4,92 N 18,66

Gef.: C 48,10 H 4,93 N 18,49

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,20 ppm T (a), 3,93 ppm Q (b), 5,05 ppm S (c), 7,50 ppm und 8,25 ppm Zentren des A_2B_2-Systems (d)

N-2-Brom-benzyl-N-methylnitramin (34)



34

Analog 27 aus 6,7 g Methylnitramin und 22,0 g 2-Brom-benzylbromid.

Ausbeute: 15,8 g = 73 % d.Th.

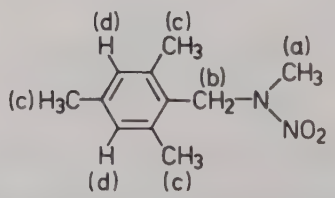
Kp.$_{0,02}$: 100 - 101° n_D^{20} = 1,5885

Analyse: $C_8H_9N_2O_2Br$ (245,08)

Ber.:	C 39,20	H 3,70	N 11,43	Br 32,60
Gef.:	C 39,50	H 3,77	N 11,34	Br 32,52

^{1}H-NMR (CCl_4): 3,35 ppm S (a), 4,97 ppm S (b), im Bereich von 6,97 ppm bis 7,67 ppm die Phenylprotonen (c)

N-2,4,6-Trimethyl-benzyl-N-methylnitramin (35)



35

Analog 27 aus 11,4 g Methylnitramin und 25,3 g 2,4,6-Trimethylbenzylchlorid.

Ausbeute: 15,3 g = 50 % d.Th.

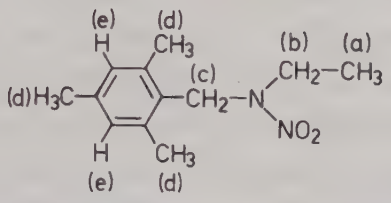
Fp.: 60 - 61° (aus Äthanol)

Analyse: $C_{11}H_{16}N_2O_2$ (208,25)

Ber.:	C 63,44	H 7,74	N 13,45
Gef.:	C 63,28	H 7,58	N 13,77

^{1}H-NMR (CCl_4): 2,22 ppm S (c), 2,92 ppm S (a), 4,90 ppm S (b), 6,80 ppm S (d)

N-2,4,6-Trimethyl-benzyl-N-äthylnitramin (36)



36

Analog 27 aus 9,0 g Äthylnitramin und 16,8 g 2,4,6-Trimethylbenzylchlorid.

Ausbeute: 5,2 g = 23 % d.Th.

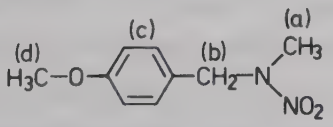
Fp.: 48 - 49° (aus Äthanol)

Analyse: $C_{12}H_{18}N_2O_2$ (222,28)

Ber.:	C 64,81	H 8,16	N 12,60
Gef.:	C 64,67	H 8,14	N 12,66

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,03 ppm T (a), 2,26 ppm S (d),
3,40 ppm Q (b), 4,96 ppm S (c),
6,83 ppm S (e)

N-4-Methoxy-benzyl-N-methylnitramin (37)



37

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter, Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr und Heizpilz werden 4,9 g des vorher bei 120° getrockneten Natriumsalzes

von Methylnitramin in 50 ml wasserfreiem Acetonitril suspendiert. Zu dieser Suspension tropft man eine Lösung von 7,8 g p-Methoxybenzylchlorid in 30 ml wasserfreiem Acetonitril und erhitzte 2 Stunden zum Sieden. Anschließend läßt man noch 3 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Sodann wird das gebildete NaCl abgetrennt, und die Acetonitrilphase am Rotavapor vollständig abgezogen. Aus dem verbleibenden Rohprodukt kann 37 durch Destillation am Hochvakuum erhalten werden.

Ausbeute: 3,4 g = 35 % d.Th.

Fp.: 66 - 67° (aus Äthanol)

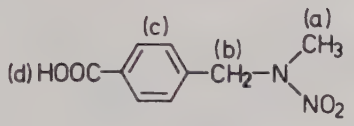
Analyse: $C_9H_{12}N_2O_3$ (196,20)

Ber.:	C 55,09	H 6,17	N 14,28
Gef.:	C 54,79	H 6,11	N 14,18

^{1}H-NMR (CCl_4): 3,20 ppm S (a), 3,72 ppm S (d), 4,77 ppm S (b), 6,76 und 7,13 ppm Zentren des A_2B_2-Systems (c)

Die Verbindungen 27 bis 37 enthielten in ihren Rohprodukten stets Anteile der entsprechenden trans-Sauerstoff-alkylierten Derivate (Tabelle 2). Diese zersetzen sich bei der Destillation am Hochvakuum in das entsprechende Diazoalkan und den entsprechenden Aldehyd. Die Diazoalkane sind in der Kühlfalle eingefroren. Durch Zugabe einer ätherischen Benzoesäurelösung können sie nach Abziehen des Äthers eindeutig über die entsprechenden Ester identifiziert werden.

N-4-Carboxy-benzyl-N-methylnitramin (39)



39

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Heizpilz werden 9,0 g 28 mit 40 ml konz. Salzsäure 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen scheidet sich NH_4Cl ab. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wird ausgeäthert. Die Ätherphase wird über $CaCl_2$ getrocknet und der Äther am Rotavapor entfernt. Die zurückbleibenden Kristalle lassen sich aus Wasser umkristallisieren.

Ausbeute: 7,3 g = 73 % d.Th.

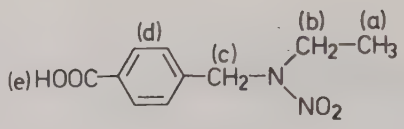
Fp.: 189 - 191° (aus H_2O)

Analyse: $C_9H_{10}N_2O_4$ (210,19)

Ber.:	C 51,42	H 4,80	N 13,33
Gef.:	C 51,16	H 4,79	N 13,44

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 3,43 ppm S (a), 5,07 ppm S (b), 7,41 ppm und 7,98 ppm Zentren des A_2B_2-Systems (c), 12,87 ppm S (d)

N-4-Carboxy-benzyl-N-äthylnitramin (40)



40

Analog 39 aus 4,6 g 29

Ausbeute: 4,2 g = 84 % d.Th.

Fp.: 160 - 161° (aus H_2O)

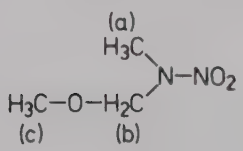
Analyse: $C_{10}H_{12}N_2O_4$ (224,21)

Ber.: C 53,57 H 5,39 N 12,50

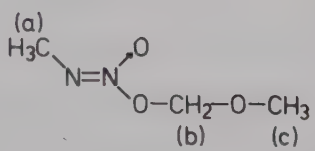
Gef.: C 53,09 H 5,39 N 12,44

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 1,22 ppm T (a), 3,93 ppm Q (b), 5,08 ppm S (c), 7,43 ppm und 8,00 ppm Zentren des A_2B_2-Systems (d), 12,66 ppm S (e)

N-Methoxymethyl-N-methylnitramin (41) und O-Methoxymethyl-N-methylnitramin (42)



41



42

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter, Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr und Heizpilz

werden 14,7 g des vorher bei 120° getrockneten Natriumsalzes von Methylnitramin in 150 ml frisch über P_2O_5 destilliertem Acetonitril suspendiert. Zu dieser Suspension tropft man eine Lösung von 12,1 g Chlormethylmethyläther, gelöst in 50 ml frisch über P_2O_5 destilliertem Acetonitril. Unter Rühren hält man 20 Minuten bei 70° und läßt anschließend 12 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Nach dem Abtrennen des ausgefallenen Natriumchlorids, wird das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt enthält ein Gemisch von 41 und 42, etwa im Verhältnis 1 : 1,3 wie das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt. Dieses Gemisch läßt sich durch Destillation am Wasserstrahlvakuum mit einer 15 cm langen Vigreux-Kolonne trennen.

41

Ausbeute: 6,5 g = 36 % d.Th.

Kp.$_{12}$: 77 - 78° n_D^{20} = 1,4517

Analyse: $C_3H_8N_2O_3$ (120,09)

Auf Grund des hohen Dampfdruckes von 41 konnten keine reproduzierbaren Analysenwerte erhalten werden.

^{1}H-NMR (CCl_4): 3,35 ppm S (a), 3,38 ppm S (c),
5,07 ppm S (b)

42

Ausbeute: 5,1 g = 28 % d.Th.

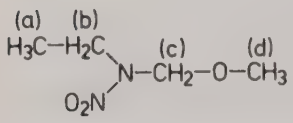
Kp.$_{12}$: 48 - 49° n_D^{20} = 1,4308

Analyse: $C_3H_8N_2O_3$ (120,09)

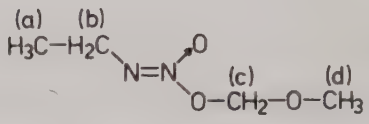
Auf Grund des hohen Dampfdruckes von 42 konnten keine reproduzierbaren Analysenwerte erhalten werden.

^{1}H-NMR (CCl_4): 3,22 ppm S (a), 3,47 ppm S (c), 5,35 ppm S (b)

N-Methoxymethyl-N-äthylnitramin (43) und O-Methoxymethyl-N-äthylnitramin (44)



43



44

Analog 41 und 42 aus 16,8 g des Natriumsalzes von Äthylnitramin und 12,1 g Chlormethylmethyläther.

43

Ausbeute: 5,7 g = 28,3 % d.Th.

$Kp._{12}$: 83 - 84° n_D^{20} = 1,4495

Analyse: $C_4H_{10}N_2O_3$ (134,13)

Auf Grund des hohen Dampfdruckes von 43 konnten keine reproduzierbaren Analysenwerte erhalten werden.

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,30 ppm T (a), 3,40 ppm S (d), 3,82 ppm Q (b), 5,12 ppm S (c)

44

Ausbeute: 7,6 g = 37,8 % d.Th.

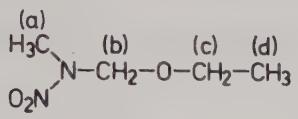
$Kp._{12}$: 57 - 59° n_D^{20} = 1,4309

Analyse: $C_4H_{10}N_2O_3$ (134,13)

Auf Grund des hohen Dampfdruckes von 44 konnten keine reproduzierbaren Analysenwerte erhalten werden.

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,27 ppm T (a), 3,48 ppm S (d), 3,50 ppm Q (b), 5,36 ppm S (c)

N-Äthoxymethyl-N-methylnitramin (45) und O-Äthoxymethyl-N-methylnitramin (46)



45

Analog 41 und 42 aus 14,7 g des Natriumsalzes von Methylnitramin und 14,2 g Chlormethyläthyläther.

45

Ausbeute: 6,5 g = 32,3 % d.Th.

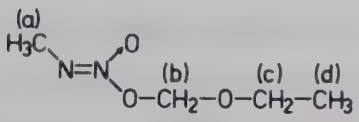
$Kp._{12}$: 85 - 86° n_D^{20} = 1,4486

Analyse: $C_4H_{10}N_2O_3$ (134,14)

Auf Grund des hohen Dampfdruckes von 45 konnten keine reproduzierbaren Analysenwerte erhalten werden.

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,18 ppm T (d), 3,34 ppm S (a),
3,57 ppm Q (c), 5,13 ppm S (b)

46



46

Ausbeute: 6,0 g = 29,8 % d.Th.

$Kp._{12}$: 59 - 60° n_D^{20} = 1,4305

Analyse: $C_4H_{10}N_2O_3$ (134,14)

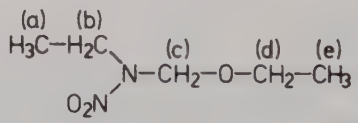
Auf Grund des hohen Dampfdruckes von 46 konnten keine reproduzierbaren Analysenwerte erhalten werden.

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,18 ppm T (d), 3,20 ppm S (a),
3,73 ppm Q (c), 5,40 ppm S (b)

N-Äthoxymethyl-N-äthylnitramin (47) und O-Äthoxymethyl-N-äthylnitramin (48)

Analog 41 und 42 aus 16,8 g des Natriumsalzes von Äthylnitramin und 14,2 g Chlormethyläthyläther.

47



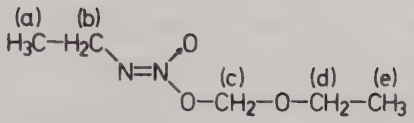
47

Ausbeute: 5,2 g = 23,4 % d.Th.
Kp.$_{12}$: 89 - 91° n_D^{20} = 1,4467
Analyse: $C_5H_{12}N_2O_3$ (148,16)

Auf Grund des hohen Dampfdruckes von 47 konnten keine reproduzierbaren Analysenwerte erhalten werden.

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,17 ppm T (e), 1,28 ppm T (a),
3,58 ppm Q (d), 3,81 ppm Q (b),
5,14 ppm S (c)

48



48

Ausbeute: 7,2 g = 32,4 % d.Th.

Kp.$_{12}$: 66 - 68° n_D^{20} = 1,4312

Analyse: $C_5H_{12}N_2O_3$ (148,16)

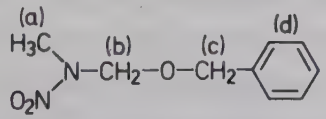
Auf Grund des hohen Dampfdruckes von 48 konnten keine reproduzierbaren Analysenwerte erhalten werden.

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,17 ppm T (e), 1,27 ppm T (a),
3,45 ppm Q (b), 3,72 ppm Q (d),
5,37 ppm S (c)

N-Benzyloxymethyl-N-methylnitramin (49) und O-Benzyloxymethyl-N-methylnitramin (50)

Analog 41 und 42 aus 9,8 g des Natriumsalzes von Methylnitramin und 15,6 g Chlormethylbenzyläther.

49



49

Ausbeute: 4,8 g = 24,5 % d.Th.

$Kp._{0,03}$: 92 - 94° n_D^{20} = 1,5350

Analyse: $C_9H_{12}N_2O_3$ (196,20)

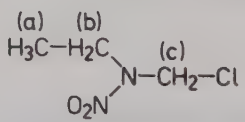
Ber.: C 55,09 H 6,17 N 14,28

Gef.: C 54,83 H 6,21 N 14,15

^{1}H-NMR (CCl_4): 3,18 ppm S (a), 4,46 ppm S (c),
5,05 ppm S (b), 7,15 ppm S (d)

50 ist im Protonenresonanzspektrum des Rohproduktes nachweisbar (etwa im Verhältnis 49 : 50 = 1 : 1), zersetzt sich aber bei der Destillation am Hochvakuum in CH_2N_2 und Ameisensäurebenzylester.

Chlormethyl-äthyl-nitramin (52)



52

100 ml 38proz. Formaldehyd und 100 ml Morpholin werden zu 80 g Äthylnitramin gegeben. Unter Rühren wird auf 0° abgekühlt, wobei Morpholinomethyl-äthyl-nitramin (53) auskristallisiert. 53 wird abgetrennt, mit wenig Eiswasser, 200 ml Äther und 200 ml Äthanol gewaschen.

Ausbeute: 105 g = 62,5 % d.Th.

Fp.: 83 - 84° (aus Äthanol)

In einem 1 Liter Rundkolben mit Heizpilz und Rückflußkühler werden 100 g Morpholinomethyl-äthyl-nitramin (53) mit 800 ml frisch destilliertem Acetylchlorid eine Stunde

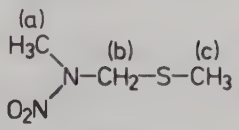
gekocht. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene N-Acetylmorpholin abgetrennt und überschüssiges Acetylchlorid am Rotavapor entfernt. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird am Hochvakuum über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhält eine klare, farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 28,0 g = 38 % d.Th.

$Kp._{0,05}$: 47 - 48°

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,37 ppm T (a), 3,88 ppm Q (b), 5,68 ppm S (c)

N-Methylthiomethyl-N-methylnitramin (54)



54

In einem tarierten 100 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr, Tropftrichter und Heizpilz werden 0,68 g Natrium in 50 ml absolutem Äthanol gelöst. Anschließend wird durch die gebildete Natriumäthylatlösung so lange Methylmercaptan hindurchgeleitet, bis eine Gewichtszunahme von 1,45 g eingetreten ist. Zur vollständigen Bildung des Natriummercaptids läßt man noch eine halbe Stunde rühren. Sodann tropft man eine Lösung von 3,72 g Chlormethylmethylnitramin (51) in 20 ml absolutem Äthanol langsam hinzu. In exothermer Reaktion fällt NaCl aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch eine halbe Stunde am Rückfluß zum

Sieden erhitzt. Vom gebildeten NaCl wird abgetrennt und überschüssiges Äthanol am Rotavapor entfernt. Der ölige Rückstand wird mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Anschließend wird der Ätherauszug über $CaCl_2$ getrocknet, und der Äther am Rotavapor vollständig entfernt. Das leicht gelb gefärbte Rohprodukt enthält Spuren des entsprechenden N-Äthoxymethyl-N-methylnitramins (45), die bei der Destillation am Wasserstrahlvakuum abgetrennt werden können.

Ausbeute: 2,4 g = 59 % d.Th.

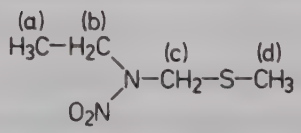
$Kp._{12}$: 112 - 115° n_D^{20} = 1,5230

Analyse: $C_3H_8N_2O_2S$ (136,17)

Ber.:	C 26,46	H 5,92	N 20,57	S 23,54
Gef.:	C 26,22	H 6,06	N 20,65	S 23,37

^{1}H-NMR (CCl_4): 2,24 ppm S (c), 3,38 ppm S (a), 4,90 ppm S (b)

N-Methylthiomethyl-N-äthylnitramin (55)



55

Analog 54 aus 2,9 g Methylmercaptan und 8,3 g Chlormethyl-äthylnitramin (52).

Ausbeute: 5,5 g = 61 % d.Th.

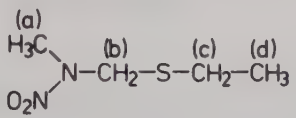
$Kp._{12}$: 115 - 117° n_D^{20} = 1,5147

Analyse: $C_4H_{10}N_2O_2S$ (150,20)

Ber.:	C 31,99	H 6,71	N 18,65	S 21,35
Gef.:	C 31,69	H 6,61	N 18,84	S 21,28

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,32 ppm T (a), 2,25 ppm S (d),
3,85 ppm Q (b), 4,90 ppm S (c)

N-Äthylthiomethyl-N-methylnitramin (56)



56

Analog 54 aus 1,86 g Äthylmercaptan und 3,72 g Chlormethylmethylnitramin (51).

Ausbeute: 3,5 g = 78 % d.Th.

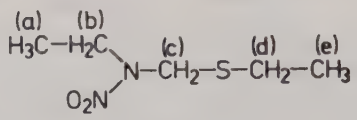
Kp.$_{12}$: 115 - 117° n_D^{20} = 1,5133

Analyse: $C_4H_{10}N_2O_2S$ (150,20)

Ber.:	C 31,99	H 6,71	N 18,65	S 21,35
Gef.:	C 31,96	H 6,89	N 18,35	S 21,30

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,27 ppm T (d), 2,67 ppm Q (c),
3,37 ppm S (a), 4,95 ppm S (b)

N-Äthylthiomethyl-N-äthylnitramin (57)



57

Analog 54 aus 1,86 g Äthylmercaptan und 4,15 g Chlormethyläthylnitramin (52).

Ausbeute: 3,0 g = 61 % d.Th.

$Kp._{12}$: 113 - 116° n_D^{20} = 1,5062

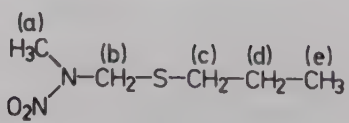
Analyse: $C_5H_{12}N_2O_2S$ (164,23)

Ber.: S 19,52 Gef.: S 19,85

C,H,N konnten nicht bestimmt werden, da 57 einen zu hohen Dampfdruck besitzt und sich vor der Verbrennung verflüchtigt.

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,30 ppm T (a+e), 2,70 ppm Q (d), 3,87 ppm Q (b), 4,95 ppm S (c)

N-Propylthiomethyl-N-methylnitramin (58)



58

Analog 54 aus 4,5 g n-Propanthiol und 7,47 g Chlormethylmethylnitramin (51).

Ausbeute: 5,2 g = 53 % d.Th.

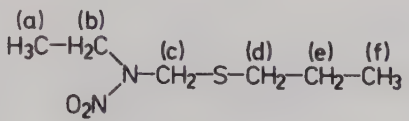
$Kp._{0,1}$: 63° n_D^{20} = 1,5069

Analyse: $C_5H_{12}N_2O_2S$ (164,23)

Ber.:	C 36,56	H 7,36	N 17,06	S 19,52
Gef.:	C 36,58	H 7,26	N 17,18	S 19,59

^{1}H-NMR (CCl_4): 0,98 ppm T (e), 1,63 ppm Sextett (d), 2,64 ppm T (c), 3,36 ppm S (a), 4,92 ppm S (b)

N-Propylthiomethyl-N-äthylnitramin (59)



59

Analog 54 aus 2,3 g n-Propanthiol und 4,16 g Chlormethyl-äthylnitramin (52).

Ausbeute: 3,2 g = 60 % d.Th.

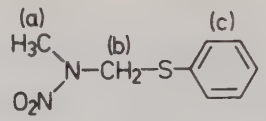
Kp.$_{0,04}$: 64 - 66° n_D^{20} = 1,5022

Analyse: $C_6H_{14}N_2O_2S$ (178,25)

Ber.:	C 40,43	H 7,92	N 15,71	S 17,99
Gef.:	C 40,61	H 8,23	N 15,66	S 17,70

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,00 ppm T (f), 1,30 ppm T (a), 1,65 ppm Sextett (e), 2,67 ppm T (d), 3,86 ppm Q (b), 4,96 ppm S (c)

N-Phenylthiomethyl-N-methylnitramin (60)



60

Analog 54 aus 3,3 g Thiophenol und 3,72 g Chlormethyl-methylnitramin (51).

Ausbeute: 3,2 g = 54 % d.Th.

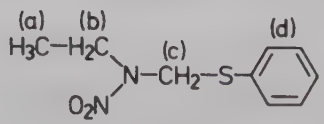
Kp.$_{0,05}$: 102° n_D^{20} = 1,5850

Analyse: $C_8H_{10}N_2O_2S$ (198,24)

Ber.:	C 48,47	H 5,08	N 14,13	S 16,17
Gef.:	C 48,90	H 5,27	N 13,86	S 16,54

^{1}H-NMR (CCl_4): 3,16 ppm S (a), 5,12 ppm S (b), 7,28 ppm M (c)

N-Phenylthiomethyl-N-äthylnitramin (61)



61

Analog 54 aus 3,3 g Thiophenol und 4,16 g Chlormethyl-äthylnitramin (52).

Ausbeute: 4,6 g = 72,5 % d.Th.

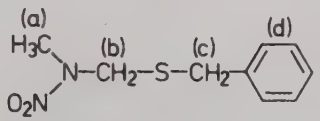
Kp.$_{0,03}$: 103 - 105° n_D^{20} = 1,5798

Analyse: $C_9H_{12}N_2O_2S$ (212,27)

Ber.:	C 50,92	H 5,69	N 13,19	S 15,10
Gef.:	C 51,02	H 5,71	N 12,93	S 14,89

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,10 ppm T (a), 3,67 ppm Q (b),
5,13 ppm S (c), 7,34 ppm M (d)

N-Benzylthiomethyl-N-methylnitramin (62)



62

Analog 54 aus 3,7 g Benzylmercaptan und 3,72 g Chlormethylmethylnitramin (51).

Ausbeute: 1,6 g = 25 % d.Th.

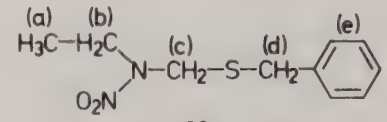
Fp.: 59 - 60° (aus Äthanol)

Analyse: $C_9H_{12}N_2O_2S$ (212,27)

Ber.:	C 50,92	H 5,70	N 13,19	S 15,10
Gef.:	C 50,87	H 5,78	N 13,42	S 15,50

^{1}H-NMR (CCl_4): 3,16 ppm S (a), 3,79 ppm S (c),
4,77 ppm S (b), 7,26 ppm S (d)

N-Benzylthiomethyl-N-äthylnitramin (63)



63

Analog 54 aus 3,7 g Benzylmercaptan und 4,16 g Chlormethyläthylnitramin (52).

Ausbeute: 3,3 g = 49 % d.Th.

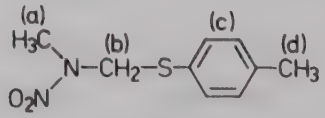
Kp.$_{0,05}$: 130 - 133° n_D^{20} = 1,5734

Analyse: $C_{10}H_{14}N_2O_2S$ (226,29)

Ber.:	C 53,07	H 6,23	N 12,38	S 14,17
Gef.:	C 53,28	H 6,36	N 12,27	S 14,55

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,13 ppm T (a), 3,62 ppm Q (b),
3,82 ppm S (d), 4,75 ppm S (c),
7,26 ppm S (e)

N-4-Methylphenylthiomethyl-N-methylnitramin (64)



64

Analog 54 aus 3,7 g p-Methylthiophenol und 3,72 g Chlormethylmethylnitramin (51).

Ausbeute: 3,3 g = 53,5 % d.Th.

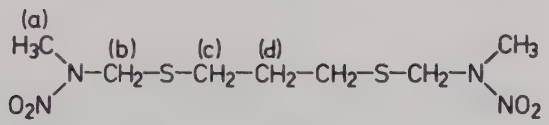
Fp.: 51 - 52° (aus Äthanol)

Analyse: $C_9H_{12}N_2O_2S$ (212,27)

Ber.:	C 50,92	H 5,69	N 13,19	S 15,10
Gef.:	C 50,53	H 5,50	N 13,23	S 14,68

^{1}H-NMR (CCl_4): 2,33 ppm S (d), 3,17 ppm S (a), 5,07 ppm S (b), 7,08 ppm und 7,36 ppm Zentren des A_2B_2-Systems

2,10-Dinitro-2,10-diaza-4,8-dithia-undecan (65)



65

Analog 54 aus 3,24 g 1,3-Propandithiol und 7,47 g Chlormethylmethylnitramin (51).

Ausbeute: 3,7 g = 43,5 % d.Th.

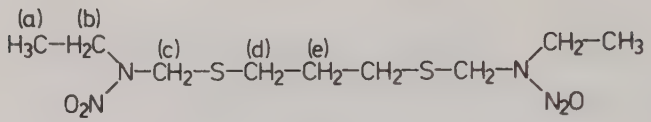
Fp.: 39 - 40° (aus Äthanol)

Analyse: $C_7H_{16}N_4O_4S_2$ (284,35)

Ber.:	C 29,57	H 5,67	N 19,70	S 22,55
Gef.:	C 29,50	H 5,46	N 19,65	S 22,82

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2,00 ppm M (d), 2,78 ppm T (c), 3,42 ppm S (a), 4,97 ppm S (b)

3,11-Dinitro-3,11-diaza-5,9-dithia-tridecan (66)



66

Analog 54 aus 2,16 g 1,3-Propandithiol und 5,54 g Chlormethyläthylnitramin (52).

Ausbeute: 4,2 g = 67 % d.Th.

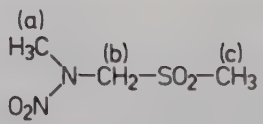
Kp.: 66 zersetzt sich bei der Destillation am Hochvakuum unter Abscheidung von Formaldehyd.

Analyse: $C_9H_{20}N_4O_4S_2$ (312,39)

Da 66 nicht destillierbar war, wurde auch keine C,H,N,S-Analyse bestimmt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,30 ppm T (a), 1,96 ppm M (e),
2,78 ppm T (d), 3,86 ppm Q (b), 5,95 ppm (c

N-Methylsulfonylmethyl-N-methylnitramin (67)



67

800 mg 54 werden in 20 ml Äther gelöst und auf -10° abgekühlt. Dazu tropft man eine Lösung von 1,06 g + 20 % = 1,26 g Phthalmonopersäure in Äther [37] und läßt fünf Stunden bei Raumtemperatur stehen. Sodann wird überschüssige Phthalmono-

persäure mit einer 10proz. Na_2CO_3-Lösung zerstört und das verbleibende Kristallisat gesammelt. Dieses wird aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 350 mg = 35,4 % d.Th.

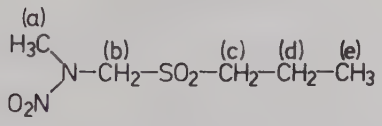
Fp.: 90 - 91° (aus Äthanol)

Analyse: $C_3H_8N_2O_4S$ (168,17)

Ber.:	C 21,42	H 4,79	N 16,66	S 19,06
Gef.:	C 21,82	H 4,90	N 16,53	S 18,84

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3,03 ppm S (c), 3,64 ppm S (a), 5,07 ppm S (b)

N-Propylsulfonylmethyl-N-methylnitramin (68)



68

Analog 67 aus 1,5 g 58.

Ausbeute: 1,1 g = 61,4 % d.Th.

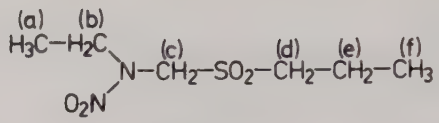
Fp.: 81 - 82° (aus Äthanol)

Analyse: $C_5H_{12}N_2O_4S$ (196,23)

Ber.:	C 30,60	H 6,16	N 14,27	S 16,34
Gef.:	C 30,15	H 6,36	N 14,14	S 16,02

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,07 ppm T (e), 1,92 ppm Sextett (d), 3,07 ppm T (c), 3,63 ppm S (a), 5,06 ppm S (b)

N-Propylsulfonylmethyl-N-äthylnitramin (69)



69

Analog 67 aus 500 mg 59.

Ausbeute: 450 mg = 77,6 % d.Th.

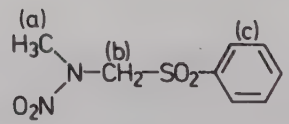
Fp.: 52 - 53° (aus Äthanol)

Analyse: $C_6H_{14}N_2O_4S$ (210,25)

Ber.:	C 34,27	H 6,71	N 13,32	S 15,25
Gef.:	C 33,93	H 6,78	N 13,50	S 15,31

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,08 ppm T (f), 1,33 ppm T (a), 1,93 ppm Sextett (e), 3,10 ppm T (d), 4,05 ppm Q (b), 5,05 ppm S (c)

N-Phenylsulfonylmethyl-N-methylnitramin (70)



70

Analog 67 aus 1,0 g 60.

Ausbeute: 1,0 g = 85,4 % d.Th.

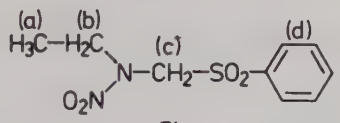
Fp.: 118 - 119° (aus Äthanol)

Analyse: $C_8H_{10}N_2O_4S$ (230,24)

Ber.:	C 41,73	H 4,37	N 12,16	S 13,92
Gef.:	C 42,23	H 4,31	N 12,15	S 14,22

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3,65 ppm S (a), 5,25 ppm S (b), 7,35 ppm Tentrum M (c)

N-Phenylsulfonylmethyl-N-äthylnitramin (71)



71

Analog 67 aus 1,2 g 61.

Ausbeute: 1,2 g = 87 % d.Th.

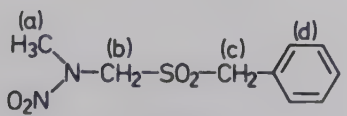
Fp.: 110 - 111° (aus Äthanol)

Analyse: $C_9H_{12}N_2O_4S$ (244,27)

Ber.:	C 44,25	H 4,95	N 11,47	S 13,12
Gef.:	C 44,29	H 5,24	N 11,64	S 12,99

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,34 ppm T (a), 4,01 ppm Q (b), 5,27 ppm S (c), 7,83 ppm Zentrum M (d)

N-Benzylsulfonylmethyl-N-methylnitramin (72)



72

Analog 67 aus 0,8 g 62.

Ausbeute: 0,6 g = 65,2 % d.Th.

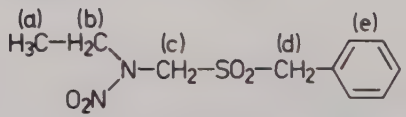
Fp.: 118 - 119° (aus Äthanol)

Analyse: $C_9H_{12}N_2O_4S$ (244,27)

Ber.:	C 44,25	H 4,95	N 11,46	S 13,12
Gef.:	C 44,47	H 5,05	N 11,33	S 13,99

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 3,44 ppm S (a), 4,62 ppm S (c), 5,47 ppm S (b), 7,46 ppm S (d)

N-Benzylsulfonylmethyl-N-äthylnitramin (73)



73

Analog 67 aus 1,3 g 63.

Ausbeute: 1,3 g = 87,8 % d.Th.

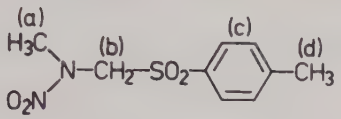
Fp.: 84 - 85° (aus Äthanol)

Analyse: $C_{10}H_{14}N_2O_4S$ (258,29)

Ber.:	C 46,50	H 5,46	N 10,84	S 12,41
Gef.:	C 46,04	H 5,79	N 10,83	S 12,14

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,22 ppm T (a), 3,92 ppm Q (b), 4,35 ppm S (d), 4,97 ppm S (c), 7,45 ppm S (e)

N-4-Methylphenylsulfonylmethyl-N-methylnitramin (74)



74

Analog 67 aus 1,0 g 64.

Ausbeute: 1,1 g = 95,6 % d.Th.

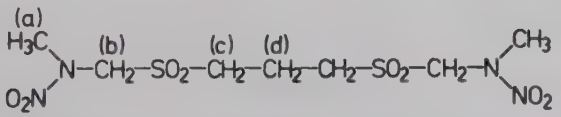
Fp.: 129 - 130° (aus Äthanol)

Analyse: $C_9H_{12}N_2O_4S$ (244,26)

Ber.:	C 44,25	H 4,95	N 11,46	S 13,12
Gef.:	C 43,82	H 5,00	N 11,42	S 13,55

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2,48 ppm S (d), 3,62 ppm S (a), 5,22 ppm S (b), 7,43 ppm und 7,88 ppm Zentren des A_2B_2-Systems (c)

2,10-Dinitro-2,10-diaza-4,8-dithia-undecan-4,4,8,8-tetroxid (75)



75

Analog 67 aus 1,5 g 65.

Ausbeute: 1,3 g = 73 % d.Th.

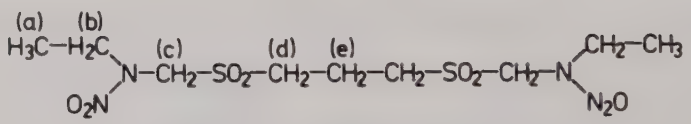
Fp.: 148 - 149° (aus Acetonitril/Äthanol)

Analyse: $C_7H_{16}N_4O_8S_2$ (348,35)

Ber.:	C 24,14	H 4,63	N 16,22	S 18,41
Gef.:	C 23,70	H 4,62	N 16,25	S 18,66

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 2,26 ppm M (d), 3,43 ppm T (c),
3,55 ppm S (a), 5,50 ppm S (b)

3,11-Dinitro-3,11-diaza-5,9-dithia-tridecan-5,5,9,9-tetroxid (76)



76

Analog 67 aus 1,0 g 66.

Ausbeute: 1,1 g = 91,6 % d.Th.

Fp.: 124 - 126° (aus Acetonitril/Äthanol)

Analyse: $C_9H_{20}N_4O_8S_2$ (376,40)

Ber.:	C 28,71	H 5,35	N 14,88	S 17,03
Gef.:	C 28,27	H 5,38	N 14,60	S 17,31

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 1,23 ppm T (a), 2,25 ppm M (e),
3,40 ppm T (d), 3,91 ppm Q (b),
5,47 ppm S (c)

α-halogenierte Amine gewinnt man am einfachsten durch Spaltung der aus Aldehyden und sekundären Aminen zugänglichen Aminale mit Carbonsäurehalogeniden in wasserfreiem Äther [36].

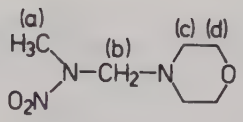
Die α-halogenierten Amine fallen dabei in reiner Form aus und können von den ätherlöslichen Carbonsäuredialkyl-

amiden leicht abgetrennt werden.

Die eingesetzten Natriumsalze von 1 und 10 werden vorher zwei Stunden bei 120° getrocknet.

N-Morpholinomethyl-N-methylnitramin (77)

Methode a :



77

9,8 g bei 120° frisch getrocknetes Natriumsalz von Methylnitramin werden in einem abgeflammten und mit trockenem Stickstoff durchspülten 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Heizpilz, Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr und Tropftrichter in 100 ml frisch über P_2O_5 destilliertem Acetonitril suspendiert. Dazu gibt man aus einer Umkehrfritte 26,0 g Chlormethylmorpholin und erhitzt 15 Minuten zum Sieden. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch über Nacht bei Raumtemperatur weiterrühren. Sodann wird von ausgefallenem NaCl und überschüssigem α-halogeniertem Amin abgetrennt und das Acetonitril am Rotavapor vollständig entfernt. Das zurückbleibende Produkt wird beim Unterkühlen in flüssigem Stickstoff fest und läßt sich aus Äthanol umkristallisieren.

C,H,N-Analysen wurden nicht bestimmt, da die Verbindungen 77 - 79 von CHAPMAN [35] und Mitarbeitern durch direkte Mannich-Reaktion schon erhalten wurden. Es wurden lediglich

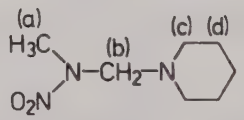
die physikalischen Daten verglichen und ^{1}H-NMR-Spektren vermessen.

Ausbeute: 9,7 g = 55,5 % d.Th.

Fp.: 86 - 87° (aus Äthanol)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2,65 ppm M (c), 3,39 ppm S (a), 3,67 ppm M (d), 4,60 ppm S (b)

N-Piperidinomethyl-N-methylnitramin (78)



78

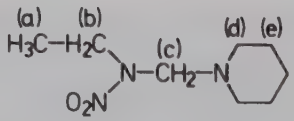
Analog 77 aus 9,8 g des Natriumsalzes von 1.

Ausbeute: 12,4 g = 71,6 % d.Th.

Fp.: 50 - 51° (aus Äthanol)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,50 ppm M (d), 2,60 ppm M (c), 3,38 ppm S (a), 4,57 ppm S (b)

N-Piperidinomethyl-N-äthylnitramin (79)



79

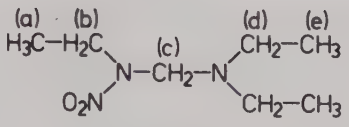
Analog 77 aus 11,2 g des Natriumsalzes von 10.

Ausbeute: 17,4 g = 93 % d.Th.

Fp.: 58 - 59° (aus Äthanol)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,17 ppm T (a), 1,50 ppm M (e),
2,58 ppm M (d), 3,80 ppm Q (b),
4,53 ppm S (c)

N-Diäthylaminomethyl-N-äthylnitramin (80)



80

Analog 77 aus 11,2 g des Natriumsalzes von 10.

Ausbeute: 5,2 g = 29,7 % d.Th.

Kp.$_{0,03}$: 53 - 55° n_D^{20} = 1,4647

80 läßt sich nur nach zweimaliger Destillation über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne sauber erhalten. Es ist eine äußerst hygroskopische Flüssigkeit, von der weder Hydrochlorid noch Pikrat gebildet werden können. Ebenfalls ist keine C,H,N-Analyse möglich, da 80 schon beim Abwiegen in Formaldehyd und das Diäthylaminsalz von 10 zersetzt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,06 ppm T (e), 1,25 ppm T (a),
2,70 ppm Q (d), 3,80 ppm Q (b),
4,66 ppm S (c)

77 Weg b:

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Heizpilz, Calciumchloridrohr und Tropftrichter werden 3,8 g Methyl-

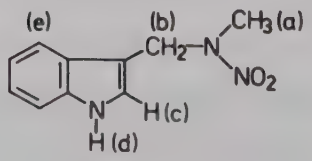
nitramin in 20 ml absolutem Dioxan gelöst, dazu tropft man 18,6 g Methylen-bis-morpholin und läßt eine Stunde bei Raumtemperatur rühren, wobei eine leichte Gelbfärbung eintritt. Anschließend läßt man noch 1 Stunde bei 70° und 2 Stunden bei 90° rühren wobei eine zunehmende Verfärbung nach dunkelbraun eintritt. Sodann werden zu dem abgekühlten Ansatz 30 ml Äther hinzugefügt. Dieses Gemisch wird auf -20° abgekühlt, wobei das Bis-methylnitramin-Salz des Bismorpholino-methans (82) ausfällt. Nach dem Abtrennen von 82 läßt man überschüssiges Dioxan freiwillig verdunsten, dabei fällt 77 kristallin an.

Ausbeute: 2,2 g = 12,6 % d.Th.

Fp.: 86 - 87° (aus Äthanol)

Arbeitet man ohne Lösungsmittel und erhitzt 48 Stunden auf 130 - 140° erhält man 77 in 19,4proz. Ausbeute.

N-Methyl-N-3-indolylmethyl-nitramin (84)



84

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Calciumchloridrohr, Magnetrührer und Heizpilz werden 1,74 g Gramin, 1,52 g Methylnitramin und 20 ml absolutes Dioxan 25 Stunden auf 70 - 80° erhitzt. Hierbei tritt Braunfärbung

ein, gleichzeitig entweicht Dimethylamin. Anschließend wird auf Wasser gegossen und das sich abscheidende Kristallisat gesammelt und aus Äthanol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt von 84 ist zufällig identisch mit dem von Gramin. Ein Mischschmelzpunkt zwischen beiden lag bei 102 - 103°.

Ausbeute: 0,8 g = 40 % d.Th.

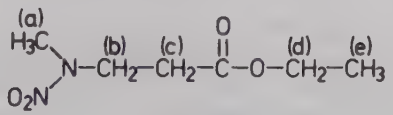
Fp.: 130 - 131° (aus Äthanol)

Analyse: $C_{10}H_{11}N_3O_2$ (205,21)

Ber.:	C 58,53	H 5,40	N 20,48
Gef.:	C 58,48	H 5,44	N 20,30

^{1}H-NMR (D_6-Aceton): 3,30 ppm S (a), 5,23 ppm S (b), 7,43 ppm Zentrum des Multipletts (e+c), 10,33 ppm S (d)

4-Nitro-4-aza-pentansäureäthylester (85)



85

Analog 21 aus 6,0 g Methylnitramin und 14,3 g ß-Brompropionsäureäthylester.

Ausbeute: 8,8 g = 63 % d.Th.

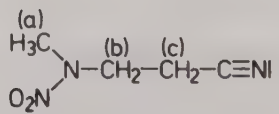
Kp.$_{0,05}$: 88 - 89°

Analyse: $C_6H_{12}N_2O_4$ (176,15)

Ber.:	C 40,92	H 6,86	N 15,90
Gef.:	C 40,61	H 6,90	N 16,05

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,24 ppm T (e), 2,69 ppm T (c),
3,42 ppm S (a), 4,00 ppm T (b),
4,12 ppm Q (d)

4-Nitro-4-aza-pentansäurenitril (86)



86

Analog 21 aus 6,0 g Methylnitramin und 10,5 g ß-Brompropionitril.

Ausbeute: 7,6 g = 74 % d.Th.

Kp.$_{0,05}$: 86 - 87°

Analyse: $C_4H_7N_3O_2$ (129,11)

Ber.: C 37,22 H 5,45 N 32,54

Gef.: C 36,84 H 5,46 N 32,40

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2,83 ppm T (c), 3,51 ppm S (a),
4,06 ppm T (b)

ß-Chloräthyl-benzyl-sulfid (87)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter, Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr und Heizpilz werden 4,8 g Natrium in 100 ml absolutem Äthanol gelöst. Man tropft 25,0 g Benzylmercaptan hinzu, läßt eine halbe Stunde reagieren und fügt 16 g Äthylenchlorhydrin hinzu.

Nach halbstündigem Erwärmen ist NaCl quantitativ ausgefallen. Man läßt erkalten, trennt vom NaCl ab und entfernt das Äthanol am Rotavapor. Der Rückstand (ß-Hydroxyäthyl-benzylsulfid) wird am Wasserstrahlvakuum destilliert. ($Kp._{12}$: 158 - 160°, Ausbeute: 29,0 g = 92 % d.Th.)

29,0 g ß-Hydroxyäthyl-benzyl-sulfid werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter, Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr und Heizpilz in 50 ml trockenem Chloroform gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß mit 26,5 g frisch destilliertem Thionylchlorid in 60 ml Chloroform versetzt. In exothermer Reaktion entweichen HCl und SO_2. Man hält auf 40° bis die Gasentwicklung beendet ist, danach noch eine Stunde bei 60°. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand an der Ölpumpe fraktioniert.

Ausbeute: 26,4 g = 82 % d.Th.

$Kp._{0,2}$: 86 - 87°

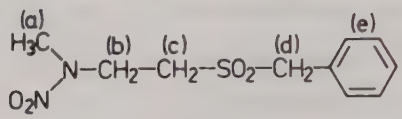
ß-Chloräthyl-äthyl-sulfid (88)

Analog 87 aus 50,0 g Äthylmercaptan und 64,8 g Äthylenchlorhydrin.

Ausbeute: 73 g = 84,6 % d.Th.

$Kp._{12}$: 46°

N-Benzylsulfonyläthyl-N-methylnitramin (89)



89

Weg a:

Analog 21 aus 6,1 g Methylnitramin und 15,0 g ß-Chloräthyl-benzyl-sulfid.

Das Protonenresonanzspektrum des Umsetzungsrohproduktes enthält sowohl N- als auch O-alkylierten Thioäther.(Abb. 22) Bei der Destillation tritt völlige Zersetzung beider Isomeren ein.

Daher werden 5,0 g des beide Isomeren enthaltenden Rohproduktes in einem 100 ml Becherglas mit 10,0 g Perhydrol versetzt. Man gibt so lange Eisessig hinzu, bis eine klare Lösung entstanden ist. Das Gemisch erwärmt sich, man läßt 10 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Auf einem Wasserbad dampft man bis zur Kristallbildung ein und läßt erkalten. Das Kristallisat wird gesammelt und aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,4 g = 42 % d.Th. (bezogen auf 5,0 g eingesetztes Isomerengemisch)

Fp.: 88 - 89° (aus Äthanol)

Analyse: $C_{10}H_{14}N_2O_4S$ (258,28)

Ber.:	C 46,50	H 5,46	N 10,85	S 12,41
Gef.:	C 46,87	H 5,71	N 10,99	S 12,81

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3,32 ppm T (c), 3,40 ppm S (a),
4,08 ppm T (b), 4,32 ppm S (d),
7,43 ppm S (e)

Weg b:

Äthyl-vinylsulfon und Benzyl-vinylsulfon wurden nach DAVIES und Mitarbeitern [44] hergestellt.

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Heizpilz und Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr werden 1,9 g Methylnitramin und 4,6 g Benzylvinylsulfon in 30 ml absolutem Benzol gelöst, dazu gibt man 8 Tropfen Triton B und erhitzt unter Rühren 12 Stunden lang auf 70 - 80°. Nach dem Abkühlen versetzt man mit Petroläther wobei das Addukt ausfällt. Dieses wird abgetrennt und aus Äthanol umkristallisiert.

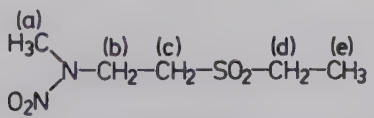
Ausbeute: 5,4 g = 84 % d.Th.

Fp.: 88 - 89° (aus Äthanol)

Analyse: $C_{10}H_{14}N_2O_4S$ (258,28)

Ber.:	C 46,50	H 5,46	N 10,85	S 12,41
Gef.:	C 46,81	H 5,43	N 11,08	S 12,21

N-Äthylsulfonyläthyl-N-methylnitramin (90)



90

Analog 21 nach Weg a: aus 9,2 g Methylnitramin und 15,0 g ß-Chloräthyl-äthyl-sulfid. Das Umsetzungsrohprodukt wurde in

das N-alkylierte Sulfon übergeführt.

Ausbeute: 6,5 g = 33 % d.Th. (bezogen auf 15,8 g eingesetztes Isomerengemisch)

Fp.: 63 - 64° (aus Äthanol)

Analyse: $C_5H_{12}N_2O_4S$ (196,21)

Ber.:	C 30,60	H 6,16	N 14,27	S 16,34
Gef.:	C 30,84	H 6,24	N 14,00	S 15,90

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,42 ppm T (e), 3,09 ppm Q (d), 3,43 ppm T (c), 3,52 ppm S (a), 4,25 ppm T (b)

Weg b :

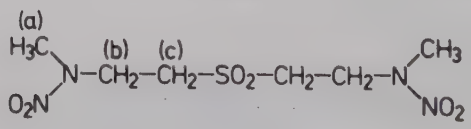
Analog 89 nach Weg b: aus 3,1 g Methylnitramin und 7,5 g Äthylvinylsulfon, allerdings ohne Lösungsmittel.

Ausbeute: 4,6 g = 57 % d.Th.

Analyse: $C_5H_{12}N_2O_4S$ (196,21)

Ber.:	C 30,60	H 6,16	N 14,27	S 16,34
Gef.:	C 30,78	H 6,17	N 14,32	S 16,05

2,8-Dinitro-2,8-diaza-5-thia-nonan-5,5-dioxid (91)



91

Analog 89 nach Weg b: aus 10,3 g Methylnitramin und 8,0 g Divinylsulfon mit 30 ml Benzol als Lösungsmittel.

Ausbeute: 9,6 g = 53 % d.Th.

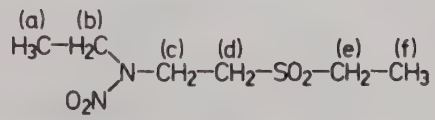
Fp.: 140 - 141° (aus Acetonitril/Äthanol)

Analyse: $C_6H_{14}N_4O_6S$ (270,24)

Ber.:	C 26,66	H 5,22	N 20,73	S 11,86
Gef.:	C 26,66	H 5,65	N 20,88	S 11,91

^{1}H-NMR (D_3-Acetonitril): 3,42 ppm S (a), 3,48 ppm T (c), 4,22 ppm T (b)

N-Äthylsulfonyläthyl-N-äthylnitramin (92)



92

Analog 89 nach Weg b: 3,7 g Äthylnitramin und 7,5 g Äthylvinylsulfon. Das Rohprodukt kristallisierte nach Zugabe von 5 ml Wasser über Nacht im Kühlschrank aus.

Ausbeute: 6,8 g = 79 % d.Th.

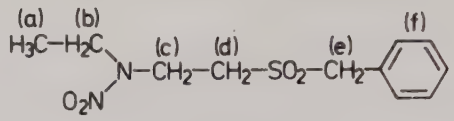
Fp.: 62 - 63° (aus Äthanol)

Analyse: $C_6H_{14}N_2O_4S$ (210,23)

Ber.:	C 34,28	H 6,71	N 13,32	S 15,25
Gef.:	C 34,70	H 6,87	N 13,60	S 14,95

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,30 ppm T (a), 1,42 ppm T (f), 3,10 ppm Q (e), 3,43 ppm T (d), 3,92 ppm Q (b), 4,18 ppm T (c)

N-Benzylsulfonyläthyl-N-äthylnitramin (93)



93

Analog 89 nach Weg b: aus 2,24 g Äthylnitramin und 4,6 g Benzylvinylsulfon und 30 ml Benzol als Lösungsmittel.

Ausbeute: 6,0 g = 90 % d.Th.

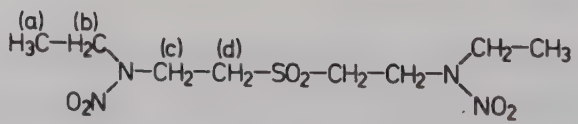
Fp.: 123 - 124°

Analyse: $C_{11}H_{16}N_2O_4S$ (272,30)

Ber.:	C 48,51	H 5,92	N 10,28	S 11,77
Gef.:	C 48,19	H 5,83	N 10,41	S 11,45

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,23 ppm T (a), 3,32 ppm T (d),
3,83 ppm Q (b), 4,02 ppm T (c),
4,30 ppm S (e), 7,43 ppm S (f)

3,9-Dinitro-3,9-diaza-6-thia-undecan-6,6-dioxid (94)



94

Analog 89 nach Weg b: aus 12,2 g Äthylnitramin und 8,0 g Divinylsulfon mit 30 ml Benzol als Lösungsmittel.

Ausbeute: 9,5 g = 47 % d.Th.

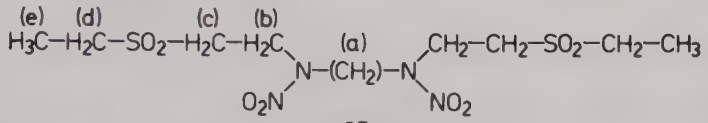
Fp.: 69 - 70° (aus Aceton/H_2O)

Analyse: $C_8H_{18}N_4O_6S$ (298,30)

Ber.:	C 32,21	H 6,08	N 18,78	S 10,75
Gef.:	C 32,67	H 6,15	N 18,82	S 11,13

^{1}H-NMR (D_3-Acetonitril): 1,24 ppm T (a), 3,49 ppm T (d), 3,85 ppm Q (b), 4,17 ppm T (c)

N,N'-Diäthylsulfonyläthyl-äthylenbisnitramin (95)



95

Analog 89 nach Weg b: aus 3,0 g Äthylenbisnitramin und 7,3 g Benzylvinylsulfon mit 30 ml Benzol als Lösungsmittel.

Ausbeute: 9,7 g = 94 % d.Th.

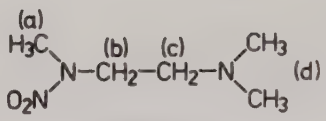
Fp.: 201 - 202° (aus Acetonitril/Äthanol)

Analyse: $C_{20}H_{26}N_4O_8S_2$ (514,57)

Ber.:	C 46,68	H 5,09	N 10,88	S 12,46
Gef.:	C 46,28	H 5,17	N 10,73	S 12,52

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 3,48 ppm T (c), 4,06 ppm S (a), 4,17 ppm T (b), 4,68 ppm S (d), 7,47 ppm S (e)

N-Dimethylaminoäthyl-N-methylnitramin (97)



97

Analog 21 aus 6,0 g Methylnitramin und 8,8 g Dimethylaminäthylchlorid.

Ausbeute: 4,2 g = 36 % d.Th.

Kp.$_{0,05}$: 51° n_D^{20} = 1,4692

Hydrochlorid: Fp.: 161 - 162°

Pikrat: Fp.: 155 - 156°

Perchlorat: Fp.: 107 - 108°

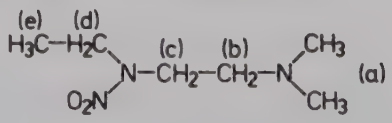
Analyse: $C_5H_{14}N_3O_6Cl$ (247,62) (Perchlorat)

Ber.: C 24,25 H 5,69 N 16,96

Gef.: C 24,42 H 5,87 N 17,10

^{1}H-NMR (CCl_4): 2,23 ppm S (d), 2,53 ppm T (c),
3,38 ppm S (a), 3,85 ppm T (b)

N-Dimethylaminoäthyl-N-äthylnitramin (98)



98

Analog 21 aus 9,0 g Äthylnitramin und 10,7 g Dimethylaminäthylchlorid. Das Umsetzungsrohprodukt enthält sowohl

N-alkyliertes Produkt 98 als auch O-alkyliertes Derivat 107. Die Trennung gelang durch Destillation an der Hochvakuumpumpe mit einer 15 cm langen Vigreux-Kolonne.

Ausbeute: 5,1 g = 32 % d.Th.

$Kp._{0,03}$: 56 - 57° n_D^{20} = 1,4671

Hydrochlorid: Fp.: 167 - 168°

Pikrat: Fp.: 175 - 176°

Perchlorat: Fp.: 107 - 108°

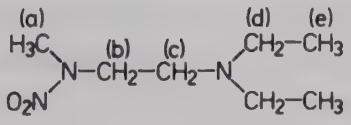
Analyse: $C_6H_{16}N_3O_6Cl$ (261,66) (Perchlorat)

Ber.: C 27,54 H 6,16 N 16,05

Gef.: C 27,21 H 6,02 N 16,25

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,26 ppm T (e), 2,25 ppm S (a), 2,55 ppm T (b), 3,82 ppm M (c+d)

N-Diäthylaminoäthyl-N-methylnitramin (99)



99

Analog 21 aus 4,5 g Methylnitramin und 8,4 g Diäthylaminäthylchlorid.

Ausbeute: 4,4 g = 43 % d.Th.

$Kp._{0,04}$: 64 - 66° n_D^{20} = 1,4688

Hydrochlorid: Fp.: 106 - 107°

Pikrat: Fp.: 95 - 96°

Perchlorat: Fp.: 62 - 63°

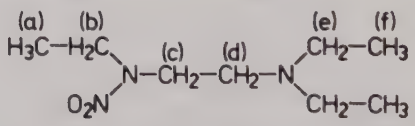
Analyse: $C_7H_{17}N_3O_2$ (175,21)

Ber.: C 47,98 H 9,78 N 23,98

Gef.: C 48,21 H 9,74 N 24,20

^{1}H-NMR (CCl_4): 0,98 ppm T (e), 2,53 ppm Q (d),
2,68 ppm T (c), 3,40 ppm S (a),
3,82 ppm T (b)

N-Diäthylaminoäthyl-N-äthylnitramin (100)



100

Analog 21 aus 13,3 g Äthylnitramin und 20,0 g Diäthylaminäthylchlorid. Das Umsetzungsrohprodukt enthält sowohl N-alkyliertes Produkt 100 als auch O-alkyliertes Derivat 108. Die Trennung gelang durch Destillation an der Hochvakuumpumpe mit einer 15 cm langen Vigreux-Kolonne.

Ausbeute: 10,9 g = 39 % d.Th.

$Kp._{0,02}$: 57 - 58°

Hydrochlorid: Fp.: 104 - 105°

Pikrat: Fp.: 110 - 111°

Perchlorat: Fp.: 74 - 75°

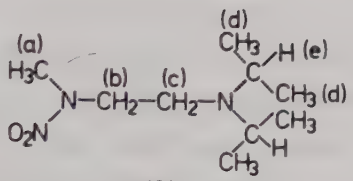
Analyse: $C_8H_{20}N_3O_6Cl$ (289,71) (Perchlorat)

Ber.: C 33,16 H 6,95 N 14,50

Gef.: C 32,83 H 6,99 N 14,53

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,00 ppm T (f), 1,30 ppm T (a),
2,53 ppm Q (e), 2,68 ppm T (d),
3,82 ppm Q (b), 3,87 ppm T (c)

N-Diisopropylaminoäthyl-N-methylnitramin (101)



101

Analog 21 aus 6,0 g Methylnitramin und 12,9 g Diisopropylaminäthylchlorid.

Ausbeute: 10,8 g = 67 % d.Th.

$Kp._{0,05}$: 65° n_D^{20} = 1,4712

Hydrochlorid: Fp.: 148 - 149°

Pikrat: Fp.: 104 - 105°

Perchlorat: Fp.: 98 - 99°

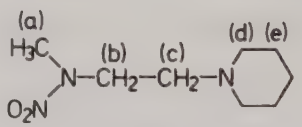
Analyse: $C_9H_{22}N_3O_6Cl$ (303,72) (Perchlorat)

Ber.: C 35,59 H 7,30 N 13,83

Gef.: C 35,74 H 7,40 N 13,90

^{1}H-NMR (CCl_4): 0,98 ppm D (d), 2,72 ppm T (c),
2,98 ppm Septett (e), 3,40 ppm S (a),
3,70 ppm T (b)

N-Piperidinoäthyl-N-methylnitramin (102)



102

Analog 21 aus 4,5 g Methylnitramin und 8,7 g Piperidinäthylchlorid. Das Umsetzungsrohprodukt enthält sowohl N-alkyliertes Produkt 102 als auch O-alkyliertes Derivat 109. Die Trennung gelang durch Destillation an der Hochvakuumpumpe mit einer 15 cm langen Vigreux-Kolonne.

Ausbeute: 3,3 g = 30 % d.Th.

Fp.: 34 - 35° (aus Äthanol/Petroläther)

Hydrochlorid: Fp.: 168 - 169°

Pikrat: Fp.: 121 - 122° (Mischschmelzpunkt mit Pikrinsäure: 79 - 81°)

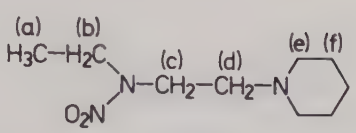
Perchlorat: Fp.: 109 - 110°

Analyse: $C_8H_{17}N_3O_2$ (187,22)

Ber.:	C 51,31	H 9,15	N 22,44
Gef.:	C 51,03	H 9,13	N 22,69

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,47 ppm M (e), 2,43 ppm M (d), 2,54 ppm T (c), 3,37 ppm S (a), 3,83 ppm T (b)

N-Piperidinoäthyl-N-äthylnitramin (103)



103

Analog 21 aus 15,3 g Äthylnitramin und 25,0 g Piperidinäthylchlorid. Das Umsetzungsrohprodukt enthält sowohl N-alkyliertes Produkt 103 als auch O-alkyliertes Derivat 110. Die Trennung gelang durch Destillation an der Hochvakuumpumpe mit einer 15 cm langen Vigreux-Kolonne.

Ausbeute: 12,8 g = 37,5 % d.Th.

$Kp._{0,05}$: 84 - 87° n_D^{20} = 1,4918

Hydrochlorid: Fp.: 173 - 174°

Pikrat: Fp.: 129 - 130°

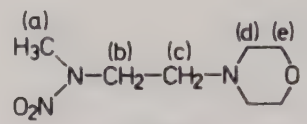
Perchlorat: Fp.: 130 - 131°

Analyse: $C_9H_{20}N_3O_6Cl$ (301,73) (Perchlorat)

Ber.:	C 35,82	H 6,68	N 13,92
Gef.:	C 35,51	H 6,92	N 14,04

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,26 ppm T (a), 1,48 ppm M (f),
2,43 ppm M (e), 2,55 ppm T (d),
3,82 ppm M (b+c)

N-Morpholinoäthyl-N-methylnitramin (104)



104

Analog 21 aus 6,0 g Methylnitramin und 11,8 g Morpholinäthylchlorid. Das Umsetzungsrohprodukt enthält sowohl N-alkyliertes Produkt 104 als auch O-alkyliertes Derivat 111. Die Trennung gelang durch Destillation an der Hochvakuumpumpe mit einer 15 cm langen Vigreux-Kolonne.

Ausbeute: 3,3 g = 22 % d.Th.

Fp.: 34 - 35° (aus Petroläther/Äthanol)

Hydrochlorid: Fp.: 164 - 165°

Pikrat: Fp.: 161 - 162°

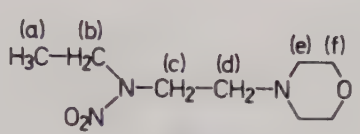
Perchlorat: Fp.: 153 - 154°

Analyse: $C_7H_{16}N_3O_3Cl$ (225,66) (Hydrochlorid)

Ber.:	C 37,25	H 7,14	N 18,61
Gef.:	C 37,21	H 7,12	N 18,52

^{1}H-NMR (CCl_4): 2,43 ppm M (d), 2,60 ppm T (c),
3,38 ppm S (a), 3,58 ppm M (e),
3,90 ppm T (b)

N-Morpholinoäthyl-N-äthylnitramin (105)



105

Analog 21 aus 15,1 g Äthylnitramin und 25,0 g Morpholinäthylchlorid. Das Umsetzungsrohprodukt enthält sowohl N-alkyliertes Produkt 105 als auch O-alkyliertes Derivat 112. Die Trennung gelang durch Destillation an der Hochvakuumpumpe mit einer 15 cm langen Vigreux-Kolonne.

Ausbeute: 14,3 g = 42 % d.Th.

$Kp._{0,05}$: 105 - 107° n_D^{20} = 1,4945

Hydrochlorid: Fp.: 135 - 136°

Pikrat: Fp.: 160°

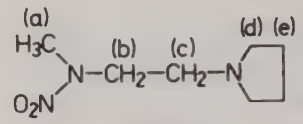
Perchlorat: Fp.: 130 - 131°

Analyse: $C_8H_{18}N_3O_7Cl$ (303,69) (Perchlorat)

Ber.:	C 31,64	H 5,97	N 13,84
Gef.:	C 31,59	H 5,94	N 13,84

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,27 ppm T (a), 2,43 ppm M (e),
2,57 ppm T (d), 3,59 ppm M (f),
3,82 ppm M (b+c)

N-Pyrrolidinoäthyl-N-methylnitramin (106)



106

Analog 21 aus 3,5 g Methylnitramin und 6,2 g Pyrrolidinäthylchlorid. Das Umsetzungsrohprodukt enthält sowohl N-alkyliertes Derivat 106 als auch O-alkyliertes Produkt 113. Die Trennung gelang durch Destillation an der Hochvakuumpumpe mit einer 15 cm langen Vigreux-Kolonne.

Ausbeute: 2,1 g = 26 % d.Th.

$Kp._{0,05}$: 62 - 63° n_D^{20} = 1,4938

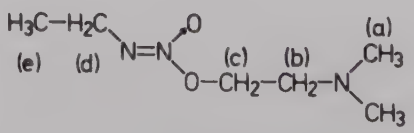
Hydrochlorid: Fp.: 173 - 174°

Analyse: $C_7H_{15}N_3O_2$ (173,20)

Ber.:	C 48,54	H 8,73	N 24,26
Gef.:	C 48,36	H 8,43	N 24,37

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,74 ppm M (e), 2,53 ppm M (d),
2,72 ppm T (c), 3,40 ppm S (a),
3,86 ppm T (b)

O-Dimethylaminoäthyl-N-äthylnitramin (107)



107

Ebenfalls entstanden bei der Darstellung von 98.

Ausbeute: 2,5 g = 16 % d.Th.

$Kp._{0,03}$: 34° n_D^{20} = 1,4493

Hydrochlorid: Fp.: 70 - 72° (sehr hygroskopisch)

Pikrat: Fp.: 102 - 103°

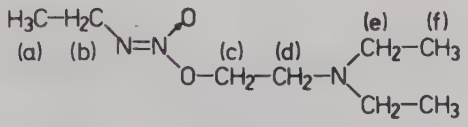
Analyse: $C_{12}H_{18}N_6O_9$ (390,29) (Pikrat)

Ber.: C 36,92 H 4,64 N 21,53

Gef.: C 36,78 H 4,64 N 21,48

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,25 ppm T (e), 2,25 ppm S (a),
2,55 ppm T (b), 3,43 ppm Q (d),
4,35 ppm T (c)

O-Diäthylaminoäthyl-N-äthylnitramin (108)



108

Ebenfalls entstanden bei der Darstellung von 100.

Ausbeute: 5,8 g = 21 % d.Th.

$Kp._{0,03}$: 38 - 40° n_D^{20} = 1,4536

Hydrochlorid: Fp.: 95 - 96°

Pikrat: Fp.: 63 - 64°

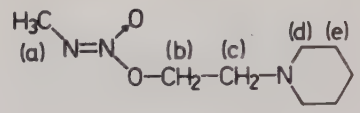
Analyse: $C_{14}H_{22}N_6O_9$ (418,34) (Pikrat)

Ber.: C 40,19 H 5,30 N 20,08

Gef.: C 40,60 H 5,38 N 19,90

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,05 ppm T (f), 1,30 ppm T (a),
2,55 ppm Q (e), 2,68 ppm T (d),
3,40 ppm Q (b), 4,30 ppm T (c)

O-Piperidinoäthyl-N-methylnitramin (109)



109

Ebenfalls entstanden bei der Darstellung von 102.

Ausbeute: 1,2 g = 14 % d.Th.

Kp.$_{0,03}$: 53° n_D^{20} = 1,4830

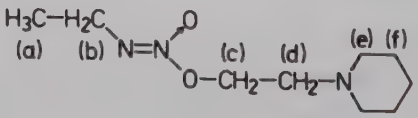
Hydrochlorid: Fp.: 106 - 107° (hygroskopisch)

Analyse: $C_8H_{17}N_3O_2$ (187,22)

Ber.:	C 51,31	H 9,15	N 22,44
Gef.:	C 51,23	H 8,86	N 22,58

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,47 ppm M (e), 2,43 ppm M (d), 2,56 ppm T (c), 3,15 ppm S (a), 4,37 ppm T (b)

O-Piperidinoäthyl-N-äthylnitramin (110)



110

Ebenfalls entstanden bei der Darstellung von 103.

Ausbeute: 9,2 g = 27 % d.Th.

Kp.$_{0,03}$: 59 - 60° n_D^{20} = 1,4789

Hydrochlorid: Fp.: 96 - 97°

Pikrat: Fp.: 93 - 94°

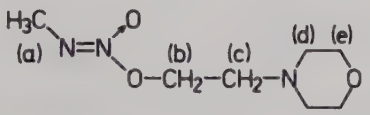
Analyse: $C_{15}H_{22}N_6O_9$ (430,37) (Pikrat)

Ber.: C 41,86 H 5,15 N 19,53

Gef.: C 41,86 H 5,05 N 19,80

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,24 ppm T (a), 1,47 ppm M (f),
2,40 ppm M (e), 2,56 ppm T (d),
3,42 ppm Q (b), 4,35 ppm T (c)

O-Morpholinoäthyl-N-methylnitramin (111)



111

Ebenfalls entstanden bei der Darstellung von 104.

Ausbeute: 2,1 g = 14 % d.Th.

Kp.$_{0,02}$: 77 - 78° n_D^{20} = 1,4849

Hydrochlorid: Fp.: 143 - 144°

Pikrat: Fp.: 98 - 99°

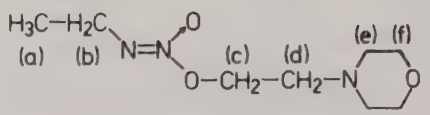
Analyse: $C_7H_{16}N_3O_3Cl$ (225,66) (Hydrochlorid)

Ber.: C 37,25 H 7,14 N 18,61

Gef.: C 37,32 H 7,21 N 18,69

^{1}H-NMR (CCl_4): 2,45 ppm M (d), 2,62 ppm T (c),
3,18 ppm S (a), 3,62 ppm M (e),
4,44 ppm T (b),

O-Morpholinäthyl-N-äthylnitramin (112)



112

Ebenfalls entstanden bei der Darstellung von 105.

Ausbeute: 11,1 g = 33 % d.Th.

Kp.$_{0,05}$: 79 - 80° n_D^{20} = 1,4818

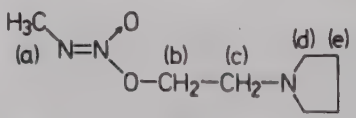
Hydrochlorid: Fp.: 112 - 113°

Analyse: $C_{14}H_{20}N_6O_{10}$ (432,35) (Pikrat)

Ber.:	C 38,89	H 4,66	N 19,44
Gef.:	C 38,82	H 4,66	N 19,31

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,25 ppm T (a), 2,44 ppm M (e),
2,60 ppm T (d), 3,42 ppm Q (b),
3,52 ppm M (f), 4,38 ppm T (c)

O-Pyrrolidinoäthyl-N-methylnitramin (113)



113

Ebenfalls entstanden bei der Darstellung von 106.

Ausbeute: 0,9 g = 11 % d.Th.

Kp.$_{0,05}$: 49 - 50° n_D^{20} = 1,4801

Hydrochlorid: Fp.: 105 - 106°

Analyse: $C_7H_{15}N_3O_2$ (173,20)

Ber.: C 48,54 H 8,73 N 24,26

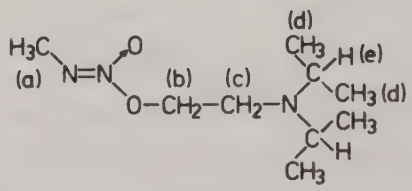
Gef.: C 49,03 H 8,49 N 24,56

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,71 ppm M (e), 2,54 ppm M (d),
2,72 ppm T (c), 3,16 ppm S (a),
4,40 ppm T (b)

O-Dimethylaminoäthyl-N-methylnitramin (114)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr, Tropftrichter und Heizpilz werden 13,6 g des Silbersalzes von Methylnitramin in 150 ml wasserfreiem Aceton suspendiert, dazu tropft man 8,0 g Dimethylaminchlorid und erhitzt 12 Stunden unter Lichtabschluß zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird vom gebildeten AgCl abgetrennt und das Aceton am Rotavapor vollständig entfernt. Lt. ^{1}H-NMR-Spektrum enthielt das Rohprodukt sowohl N-alkyliertes Derivat 97 als auch O-alkyliertes Produkt 114 etwa im Verhältnis 1 : 0,3. Auch nach 3maliger Destillation am Wasserstrahlvakuum mit einer 15 cm langen Vigreux-Kolonne läßt sich 114 nicht sauber erhalten.

O-Diisopropylaminoäthyl-N-methylnitramin (115)



115

Analog 114 aus 4,5 g des Silbersalzes von Methylnitramin und 4 g Diisopropylaminäthylchlorid in 50 ml wasserfreiem Äther.

Ausbeute: 2,9 g = 59 % d.Th.

$Kp._{0,05}$: 51 - 52°

Pikrat: Fp.: 88 - 89°

Analyse: $C_9H_{21}N_3O_2$ (203,28)

Ber.: C 53,17 H 10,41 N 20,67

Gef.: C 53,58 H 10,30 N 20,69

^{1}H-NMR (CCl_4): 0,99 ppm D (d), 2,66 ppm T (c), 2,82 ppm Septett (e), 3,15 ppm S (a), 4,20 ppm T (b)

N-Methyl-O-(2-dimethylamino-1-methyl)-äthylnitramin (116)

N-Methyl-N-(2-dimethylamino-1-methyl)-äthylnitramin (117)

N-Methyl-N-(2-dimethylamino-2-methyl)-äthylnitramin (118)

Analog 21 aus 26,9 g Methylnitramin und 43,0 g 1-Dimethylamino-2-chlor-propan. Nach dem Aufarbeiten erhält man 36,0 g Rohprodukt. Dieses besteht aus den Isomeren 116, 117 und 118.

Bei der Destillation von 10,0 g Rohprodukt am Hochvakuum über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne gehen die Isomeren 117 und 118 bei $Kp._{0,02}$: 50 - 53° als Gemisch ungetrennt über. In der Kühlfalle befinden sich 2,3 g 116, die durch Destillation am Hochvakuum über eine 30 cm lange Ringspaltkolonne sauber erhalten werden können.

116

Ausbeute: 1,2 g = 4,3 g (bezogen auf das gesamte Rohprodukt) = 7,6 % d.Th.

$Kp._{0,02}$: 20,5 - 22° n_D^{20} = 1,4528

Pikrat: Fp.: 111 - 112°

Analyse: $C_{12}H_{18}N_6O_9$ (390,29) (Pikrat)

Ber.:	C 36,93	H 4,65	N 21,53
Gef.:	C 37,41	H 4,93	N 21,93

Zur Trennung von 117 und 118 werden nochmals 10,0 g Rohprodukt am Hochvakuum über die Ringspaltkolonne destilliert und die einzelnen Fraktionen in 12 Fraktionierungskolben aufgefangen. Die zuletzt übergehende Fraktion besteht aus 118 und erstarrt alsbald.

118

Ausbeute: 4,7 g = 17,0 g (bezogen auf das gesamte Rohprodukt) = 30 % d.Th.

Fp.: 32 - 33° n_D^{34} = 1,4689

Pikrat: Fp.: 135°

Perchlorat: Fp.: 95 - 96°

Analyse: $C_6H_{16}N_3O_6Cl$ (261,64) (Perchlorat)

Ber.:	C 27,54	H 6,16	N 16,06
Gef.:	C 27,93	H 6,27	N 16,33

Alle anderen Fraktionierungskolben enthalten stets ein Gemisch aus 117 mit wachsender Konzentration von 118. Die ersten beiden Kolben enthalten sogar noch 116.

Durch präparative dünnschichtchromatographische Trennung auf 10 Kieselgel PF 254 Platten mit dem Fließmittel Benzol 30 T., Aceton 15 T., Essigester 15 T. und Ammoniak 0,6 T. kann 117 abgetrennt werden. Die mit einer UV-Lampe sichtbare untere Zone enthält 117. Diese wird mit Äther eluiert. Durch Destillation am Hochvakuum über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne kann 117 sauber erhalten werden.

Ausbeute: 1,1 g = 3,9 g (bezogen auf das gesamte Rohprodukt) = 6,8 % d.Th.

Kp.$_{0,02}$: 55 - 56° n_D^{20} = 1,4694

Hydrochlorid: Fp.: 187 - 188°

Pikrat: Fp.: 162 - 164°

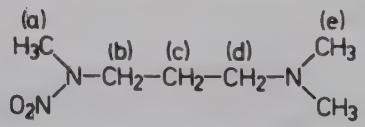
Perchlorat: Fp.: 135 - 136°

Analyse: $C_6H_{16}N_3O_6Cl$ (261,64) (Perchlorat)

Ber.:	C 27,54	H 6,16	N 16,06
Gef.:	C 27,48	H 6,09	N 16,14

Die ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 116, 117 und 118 sind in Kap.: 3.2.8. wiedergegeben.

N-Dimethylaminopropyl-N-methylnitramin (119)



119

Analog 21 aus 9,4 g Methylnitramin und 15,0 g Dimethylamin-n-propylchlorid. Das Umsetzungsrohprodukt enthält

sowohl N-alkyliertes Derivat 119 als auch O-alkyliertes Produkt 120. Die Trennung gelang durch Destillation an der Hochvakuumpumpe mit einer 15 cm langen Vigreux-Kolonne.

Ausbeute: 4,8 g = 24 % d.Th.

$Kp._{0,01}$: 55 - 56° n_D^{20} = 1,4700

Pikrat: Fp.: 121 - 122°

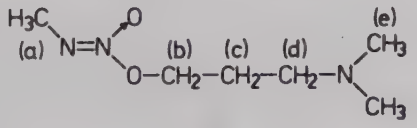
Perchlorat: Fp.: 91 - 92°

Analyse: $C_6H_{16}N_3O_6Cl$ (261,64) (Perchlorat)

Ber.:	C 27,54	H 6,16	N 16,06
Gef.:	C 27,65	H 6,28	N 15,85

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,82 ppm Sextett (c), 2,17 ppm S (e),
2,28 ppm T (d), 3,36 ppm S (a),
3,78 ppm T (b)

O-Dimethylaminopropyl-N-methylnitramin (120)



120

Ebenfalls entstanden bei der Darstellung von 119.

Ausbeute: 6,9 g = 34 % d.Th.

$Kp._{0,01}$: 27° n_D^{20} = 1,4520

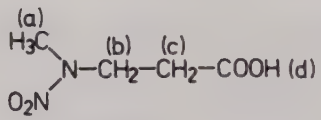
Pikrat: Fp.: 92 - 93°

Analyse: $C_{12}H_{18}N_6O_9$ (390,29) (Pikrat)

Ber.:	C 36,93	H 4,65	N 21,53
Gef.:	C 37,34	H 4,65	N 21,78

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,82 ppm Sextett (c), 2,17 ppm S (e),
2,33 ppm T (d), 3,14 ppm S (a),
4,33 ppm T (b)

4-Nitro-4-aza-pentansäure (122)



122

Analog 39 aus 19,5 g 86 und 60 ml konz. HCl.

Ausbeute: 15,0 g = 67 % d.Th.

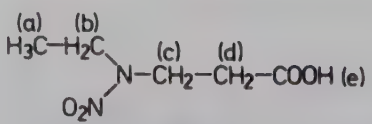
Fp.: 57 - 58° (aus Dichloräthan)

Analyse: $C_4H_8N_2O_4$ (148,12)

Ber.:	C 32,43	H 5,44	N 18,91
Gef.:	C 32,09	H 5,44	N 18,85

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2,85 ppm T (c), 3,48 ppm S (a),
4,06 ppm T (b), 9,36 ppm S (d)

4-Nitro-4-aza-hexansäure (123)



123

Analog 39 aus 12,2 g 121 und 60 ml konz. HCl.

Ausbeute: 11,2 g = 81 % d.Th.

Fp.: 25 - 26° (nach Destillation des flüssigen Rohproduktes über einen Retortenbügel am Hochvakuum $Kp._{0,04}$: 180 - 185° und Unterkühlen in flüssigem Stickstoff als kristallines Produkt 123)

Analyse: $C_5H_{10}N_2O_4$ (162,15)

Ber.: C 37,03 H 6,22 N 17,28

Gef.: C 36,88 H 6,45 N 17,20

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,27 ppm T (a), 2,87 ppm T (d), 3,97 ppm M (b+c), 11,09 ppm S (e)

4-Nitro-4-aza-pentansäurechlorid (124)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr, Tropftrichter und Heizpilz werden 10,7 g 122 in 50 ml wasserfreiem Chloroform gelöst, dazu tropft man eine Lösung von 34 g frisch destilliertem Thionylchlorid in 40 ml wasserfreiem Chloroform. Um die Reaktion in Gang zu bringen erwärmt man kurz. Nach beendeter Gasentwicklung erhitzt man noch 2 Stunden zum Sieden. Nach dem Abkühlen entfernt man überschüssiges Thionylchlorid und das Lösungsmittel am Rotavapor. 124 ist so sauber, daß es ohne Destillation zu weiteren Reaktionen verwendet werden kann.

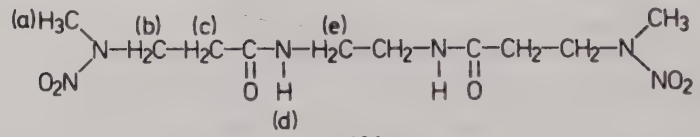
Ausbeute: 11,2 g = 93 % d.Th.

4-Nitro-4-aza-hexansäurechlorid (125)

Analog 124 aus 49,5 g 123.

Ausbeute: 48,5 g = 88 % d.Th.

N,N'-Di-(4-nitro-4-aza-pentanoyl)-äthylendiamin (126)



126

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Calciumchloridrohr und Tropftrichter werden 1,2 g Äthylendiamin in 20 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst. Unter Rühren und sehr guter Kühlung tropft man dazu eine Lösung von 6,4 g 124 in 20 ml wasserfreiem Acetonitril. Der sofort anfallende Kristallbrei wird abgetrennt und aus H_2O/Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3,3 g = 55 % d.Th.

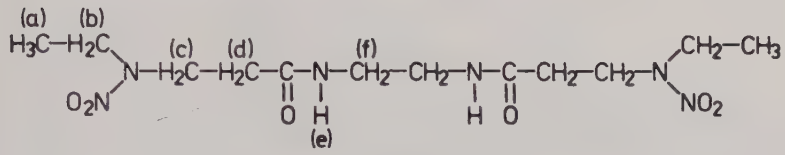
Fp.: 187 - 188° (aus H_2O/Äthanol)

Analyse: $C_{10}H_{20}N_6O_6$ (320,31)

Ber.:	C 37,49	H 6,29	N 26,24
Gef.:	C 37,42	H 6,35	N 26,31

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 2,47 ppm T (c), 3,12 ppm M (e), 3,36 ppm S (a), 3,98 ppm T (b), 8,02 ppm S (d)

N,N'-Di-(4-nitro-4-aza-hexanoyl)-äthylendiamin (127)



127

Analog 126 aus 4,0 g 125 und 0,67 g Äthylendiamin.

Ausbeute: 2,0 g = 53 % d.Th.

Fp.: 194 - 195° (aus H_2O/Äthanol)

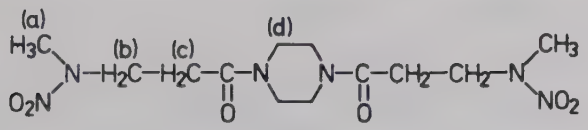
Analyse: $C_{12}H_{24}N_6O_6$ (348,36)

Ber.: C 41,37 H 6,94 N 24,13

Gef.: C 39,95 H 7,07 N 24,42

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 1,15 ppm T (a), 2,48 ppm T (d),
3,13 ppm M (f), 3,76 ppm Q (b),
3,92 ppm T (c), 8,02 ppm S (e)

N,N'-Bis-(4-nitro-4-aza-pentanoyl)-piperazin (128)



128

Analog 126 aus 3,32 g 124 und 0,86 g Piperazin.

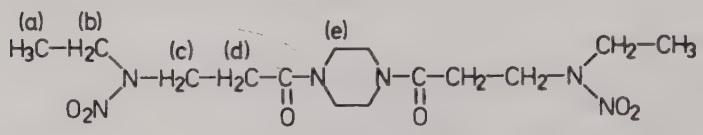
Ausbeute: 2,0 g = 57 % d.Th.

Fp.: 237 - 239° (aus DMSO/Äthanol)

Analyse: $C_{12}H_{22}N_6O_6$ (346,34)

Ber.:	C 41,61	H 6,40	N 24,27
Gef.:	C 41,36	H 6,66	N 23,99

N,N'-Bis-(4-nitro-4-aza-hexanoyl)-piperazin (129)



129

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter werden 2,0 g 125 in 20 ml wasserfreiem Dioxan gelöst. Unter magnetischem Rühren und Eiskühlung tropft man eine Lösung von 1,0 g Piperazin hinzu. Nach 10 Minuten versetzt man mit 20 ml Eiswasser und säuert mit verd. HCl an. Dabei fällt 129 aus. Nach dem Abtrennen kann dieses aus Äthanol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 0,95 g = 46 % d.Th.

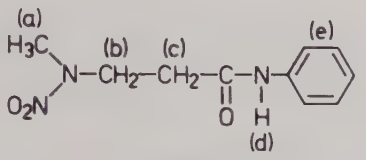
Fp.: 127 - 128° (aus Äthanol)

Analyse: $C_{14}H_{26}N_6O_6$ (374,40)

Ber.:	C 44,91	H 7,00	N 22,45
Gef.:	C 44,49	H 7,23	N 22,46

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 1,09 ppm T (a), 2,76 ppm T (d), 3,46 ppm S (e), 3,90 ppm M (b+c)

4-Nitro-4-aza-pentansäure-anilid (130)



130

Analog 129 aus 1,0 g 124 und 1,2 g Anilin.

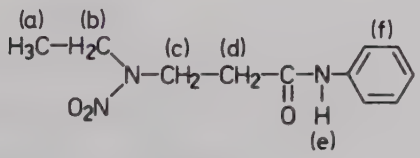
Ausbeute: 1,1 g = 85 % d.Th.

Fp.: 115 - 116° (aus verd. Äthanol)

Analyse: $C_{10}H_{13}N_3O_3$ (223,23)

Ber.:	C 53,80	H 5,87	N 18,83
Gef.:	C 53,51	H 6,06	N 19,00

4-Nitro-4-aza-hexansäure-anilid (131)



131

Analog 129 aus 1,0 g 125 und 1,1 g Anilin.

Ausbeute: 1,1 g = 84 % d.Th.

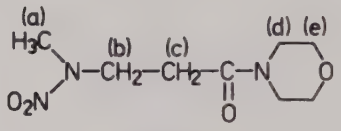
Fp.: 79 - 80° (aus verd. Äthanol)

Analyse: $C_{11}H_{15}N_3O_3$ (237,25)

Ber.:	C 55,68	H 6,37	N 17,91
Gef.:	C 55,30	H 6,69	N 17,91

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 1,16 ppm T (a), 2,74 ppm T (d),
3,80 ppm Q (b), 4,02 ppm T (c),
7,30 ppm M (f), 9,99 ppm S (e)

4-Nitro-4-aza-pentansäure-morpholid (132)



132

Analog 129 aus 1,6 g 124 und 1,8 g Morpholin.

Ausbeute: 1,9 g = 91 % d.Th.

Fp.: 116 - 117° (aus Äthanol)

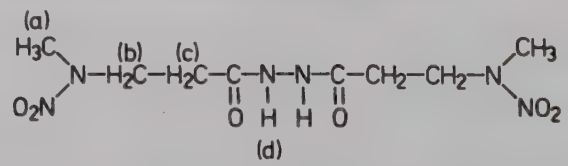
Analyse: $C_8H_{15}N_3O_4$ (217,22)

Ber.: C 44,23 H 6,96 N 19,35

Gef.: C 44,16 H 7,14 N 19,06

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2,78 ppm T (c), 3,52 ppm und 3,65 ppm Morpholinprotonen (d+e), darunter liegen ebenfalls Protonen (a), 4,08 ppm T (b)

N,N'-Bis-(4-nitro-4-aza-pentanoyl)-hydrazin (133)



133

Analog 126 aus 3,3 g 124 und 0,4 g 80proz. Hydrazin unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff.

Ausbeute: 1,9 g = 65 % d.Th.

Fp.: 182 - 183° (aus H_2O)

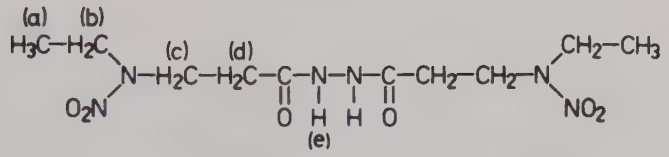
Analyse: $C_8H_{16}N_6O_6$ (292,26)

Ber.: C 32,87 H 5,52 N 28,76

Gef.: C 32,45 H 5,62 N 29,00

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 2,56 ppm T (c), 3,36 ppm S (a),
4,02 ppm T (b), 9,95 ppm S (d)

N,N'-Bis-(4-nitro-4-aza-hexanoyl)-hydrazin (134)



134

Analog aus 133 aus 3,6 g 125 und 0,4 g 80proz. Hydrazin.

Ausbeute: 1,7 g = 55 % d.Th.

Fp.: 190 - 191° (aus H_2O)

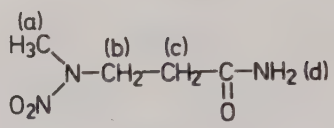
Analyse: $C_{10}H_{20}N_6O_6$ (320,31)

Ber.: C 37,49 H 6,29 N 26,24

Gef.: C 37,08 H 6,31 N 26,37

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 1,17 ppm T (a), 2,55 ppm T (d),
3,73 ppm Q (b), 3,93 ppm T (c),
9,96 ppm S (e)

4-Nitro-4-aza-pentansäureamid (135)



135

In einem Becherglas werden unter magnetischem Rühren zu einem Überschuß an konz. Ammoniaklösung 1,0 g 124 hinzugetropft. Das sofort anfallende Kristallisat läßt sich aus Äthanol umkristallisieren.

Ausbeute: 0,8 g = 91 % d.Th.

Fp.: 91 - 92° (aus Äthanol)

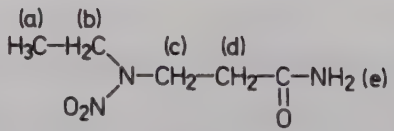
Analyse: $C_4H_9N_3O_3$ (147,14)

Ber.: C 32,65 H 6,17 N 28,56

Gef.: C 32,74 H 6,05 N 28,60

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 2,47 ppm T (c), 3,35 ppm S (a), 4,96 ppm T (b), 6,92 ppm S (d)

4-Nitro-4-aza-hexansäureamid (136)



136

Analog 135 aus 1,0 g 125.

Ausbeute: 0,75 g = 84 % d.Th.

Fp.: 97 - 98° (aus Äthanol)

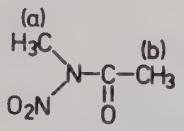
Analyse: $C_5H_{11}N_3O_3$ (161,16)

Ber.: C 37,26 H 6,88 N 26,08

Gef.: C 36,96 H 7,05 N 26,38

^{1}H-NMR (D_6-Aceton): 1,22 ppm T (a), 2,63 ppm T (d), 3,92 ppm M (b+c), 6,76 ppm S (e)

N-Methyl-N-nitro-acetamid (139)



139

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr und Tropftrichter werden 9,8 g des Natriumsalzes von Methylnitramin und 10,0 g Kaliumcarbonat (wasserfrei) in 300 ml frisch über P_2O_5 destilliertem Acetonitril suspendiert. Unter kräftigem Rühren läßt man eine Lösung von 7,8 g frisch destilliertem Acetylchlorid in 50 ml Acetonitril (über P_2O_5 destilliert) hinzutropfen. Die Temperatur steigt auf 35 - 40°. Nach einer Stunde trennt man von überschüssigem Kaliumcarbonat und ausgefallenem NaCl ab und entfernt das Lösungsmittel am Rotavapor. Durch Destillation am Wasserstrahlvakuum wird 139 von Spuren mitentstehenden Säureanhydrids befreit.

Ausbeute: 7,6 g = 64 % d.Th.

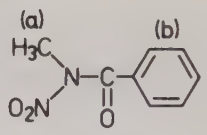
Kp.$_{12}$: 58 - 59° n_D^{20} = 1,4657

Analyse: $C_3H_6N_2O_3$ (118,08)

(139 besitzt einen so hohen Dampfdruck, daß es sich vor der Verbrennung verflüchtigt).

^{1}H-NMR (CCl_4): 2,61 ppm S (b), 3,54 ppm S (a)

N-Methyl-N-nitro-benzamid (140)



140

Analog 139 aus 9,8 g des Natriumsalzes von Methylnitramin und 14,1 g Benzoylchlorid.

Ausbeute: 9,8 g = 55 % d.Th.

Fp.: 60 - 61° (aus Äthanol)

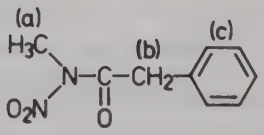
Analyse: $C_8H_8N_2O_3$ (180,15)

Ber.: C 53,33 H 4,48 N 15,55

Gef.: C 53,08 H 4,68 N 15,57

^{1}H-NMR (CCl_4): 3,57 ppm S (a), 7,53 ppm M (b)

N-Methyl-N-nitro-phenylessigsäureamid (141)



141

Analog 139 aus 9,8 g des Natriumsalzes von Methylnitramin und 15,4 g Phenylessigsäurechlorid.

Ausbeute: 7,6 g = 39 % d.Th.

Fp.: 53 - 54° (aus Äthanol)

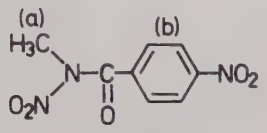
Analyse: $C_9H_{10}N_2O_3$ (194,19)

Ber.: C 55,66 H 5,19 N 14,43

Gef.: C 55,71 H 5,10 N 14,16

^{1}H-NMR (D_6-Aceton): 3,55 ppm S (a), 4,33 ppm S (b), 7,33 ppm S (c)

N-Methyl-N-nitro-4-nitrobenzamid (142)



142

Analog 139 aus 9,8 g des Natriumsalzes von Methylnitramin und 18,5 g p-Nitrobenzoylchlorid.

Ausbeute: 14,5 g = 64 % d.Th.

Fp.: 57 - 58° (aus Äther/n-Hexan)

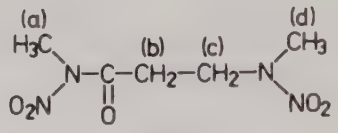
Analyse: $C_8H_7N_3O_5$ (225,16)

Ber.: C 42,67 H 3,13 N 18,66

Gef.: C 42,40 H 3,15 N 18,63

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3,73 ppm S (a), 7,79 ppm und 8,31 ppm Zentren des A_2B_2-Systems (b)

N-Methyl-N-nitro-4-nitro-4-aza-pentansäureamid (143)



143

Analog 139 aus 3,9 g des Natriumsalzes von Methylnitramin und 6,6 g 124.

Ausbeute: 4,3 g = 52 % d.Th.

Fp.: 54 - 55° (aus Äthanol)

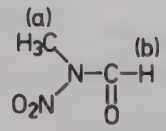
Analyse: $C_5H_{10}N_4O_5$ (206,16)

Ber.: C 29,13 H 4,88 N 27,18

Gef.: C 29,02 H 5,11 N 27,46

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3,43 ppm T (b), 3,47 ppm S (d),
3,58 ppm S (a), 4,07 ppm T (c)

N-Methyl-N-nitro-formamid (144)



144

Analog 20 Weg b aus 11,8 g N-Methylformamid und der ein-einhalbfachen stöchiometrischen Menge N_2O_5 gelöst in wasserfreiem Chloroform.

Ausbeute: 7,4 g = 36 % d.Th.

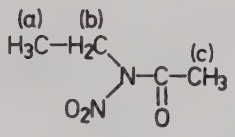
Kp.$_{12}$: 52 - 53° n_D^{20} = 1,4728

Analyse: $C_2H_4N_2O_3$ (104,07)

(144 besitzt einen so hohen Dampfdruck, daß es sich vor der Verbrennung verflüchtigt).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3,52 ppm S (a), 9,68 ppm S (b)

N-Äthyl-N-nitro-acetamid (145)



145

Analog 144 aus 8,7 g N-Äthylacetamid.

Ausbeute: 9,5 g = 72 % d.Th.

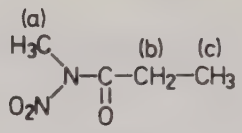
Kp.$_{12}$: 57° n_D^{20} = 1,4586

Analyse: $C_4H_8N_2O_3$ (132,12)

(145 besitzt einen so hohen Dampfdruck, daß es sich vor der Verbrennung verflüchtigt).

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,23 ppm T (a), 3,60 ppm S (c),
4,16 ppm Q (c)

N-Methyl-N-nitro-propionamid (146)



146

Analog 144 aus 17,4 g N-Methylpropionamid.

Ausbeute: 15,3 g = 58 % d.Th.

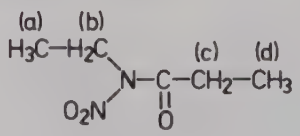
Kp.$_{12}$: 69 - 70° n_D^{20} = 1,4626

Analyse: $C_4H_8N_2O_3$ (132,12)

(146 besitzt einen so hohen Dampfdruck, daß es sich vor der Verbrennung verflüchtigt).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,20 ppm T (c), 3,04 ppm Q (b), 3,58 ppm S (a)

N-Äthyl-N-nitro-propionamid (147)



147

Analog 144 aus 10,1 g N-Äthylpropionamid.

Ausbeute: 9,6 g = 66 % d.Th.

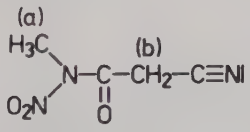
Kp.$_{12}$: 70 - 71° n_D^{20} = 1,4530

Analyse: $C_5H_{10}N_2O_3$ (146,15)

(147 besitzt einen so hohen Dampfdruck, daß es sich vor der Verbrennung verflüchtigt).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,20 ppm T (d), 1,25 ppm T (a),
3,02 ppm Q (c), 4,21 ppm Q (b)

N-Methyl-N-nitro-cyanacetamid (148)



148

Analog 144 aus 19,6 g N-Methylcyanacetamid.

Ausbeute: 26,5 g = 93 % d.Th.

Fp.: 108 - 110° (aus Chloroform/Äthanol)

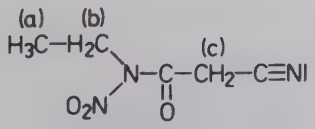
Analyse: $C_4H_5N_3O_3$ (143,10)

Ber.: C 33,57 H 3,52 N 29,37

Gef.: C 33,97 H 3,51 N 29,61

^{1}H-NMR (D_3-Acetonitril): 3,53 ppm S (a), 4,39 ppm S (b)

N-Äthyl-N-nitro-cyanacetamid (149)



149

Analog 144 aus 11,2 g N-Äthylcyanacetamid.

Ausbeute: 13,0 g = 83 % d.Th.

Fp.: 93 - 94° (aus Chloroform/Äthanol)

Analyse: $C_5H_7N_3O_3$ (159,12)

Ber.: C 38,22 H 4,49 N 26,74

Gef.: C 38,12 H 4,45 N 26,70

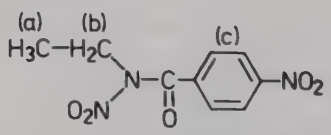
^{1}H-NMR (D_3-Acetonitril): 1,22 ppm T (a), 4,16 ppm Q (b), 4,30 ppm S (c)

N-Äthyl-N-nitro-benzamid (150)

Analog 144 aus 14,9 g N-Äthyl-p-nitrobenzamid

150 ist nicht kristallin zu erhalten, eine Reinigung über eine Aluminiumoxidsäule gelingt nicht, bei der Destillation am Hochvakuum zersetzt sich 150 in N_2O und Benzoesäureäthylester.

N-Äthyl-N-nitro-4-nitrobenzamid (151)



151

Analog 144 aus 10,0 g N-Äthyl-p-nitrobenzamid.

Ausbeute: 11,0 g = 89 % d.Th.

Fp.: 81 - 82° (aus Äther/n-Hexan)

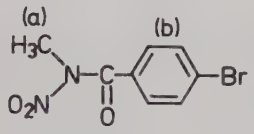
Analyse: $C_9H_9N_3O_5$ (239,18)

Ber.: C 45,19 H 3,79 N 17,57

Gef.: C 45,05 H 3,50 N 17,47

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,36 ppm T (a), 4,25 ppm Q (b), 7,73 ppm und 8,25 ppm Zentren des A_2B_2-Systems (c)

N-Methyl-N-nitro-4-brombenzamid (152)



152

Analog 144 aus 4,2 g N-Methyl-p-brombenzamid.

Ausbeute: 4,9 g = 96 % d.Th.

Fp.: 80 - 81° (aus Äthanol/n-Hexan/Chloroform)

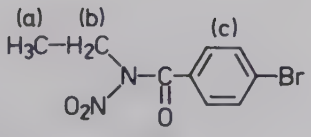
Analyse: $C_8H_7N_2O_3Br$ (259,06)

Ber.: C 37,09 H 2,72 N 10,81 Br 30,84

Gef.: C 37,31 H 2,68 N 11,01 Br 31,18

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3,63 ppm S (a), 7,60 ppm S (b)

N-Äthyl-N-nitro-4-brombenzamid (153)



153

Analog 144 aus 4,5 g N-Äthyl-p-brombenzamid.

Ausbeute: 5,1 g = 94 % d.Th.

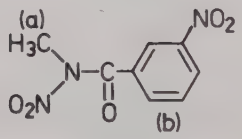
Fp.: 41 - 42° (aus Äthanol)

Analyse: $C_9H_9N_2O_3Br$ (273,09)

Ber.:	C 39,58	H 3,32	N 10,25	Br 29,26
Gef.:	C 39,44	H 3,25	N 10,41	Br 29,11

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,35 ppm T (a), 4,20 ppm Q (b), 7,56 ppm S (c)

N-Methyl-N-nitro-3-nitrobenzamid (154)



154

Analog 144 aus 6,7 g N-Methyl-3-nitrobenzamid.

Ausbeute: 7,7 g = 92 % d.Th.

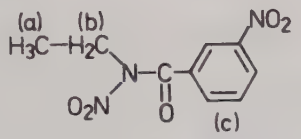
Fp.. 62° (aus Äthanol)

Analyse: $C_8H_7N_3O_5$ (225,16)

Ber.:	C 42,67	H 3,13	N 18,66
Gef.:	C 42,41	H 3,22	N 18,73

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3,75 ppm S (a), 8,02 ppm Zentrum M (b)

N-Äthyl-N-nitro-3-nitrobenzamid (155)



155

Analog 144 aus 7,8 g N-Äthyl-3-nitrobenzamid.

Ausbeute: 9,1 g = 95 % d.Th.

Fp.: 62 - 63° (aus Äthanol)

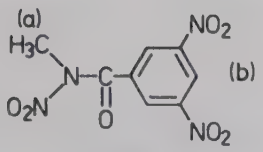
Analyse: $C_9H_9N_3O_5$ (239,19)

Ber.: C 45,19 H 3,79 N 17,57

Gef.: C 45,64 H 3,99 N 17,69

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,40 ppm T (a), 4,27 ppm Q (b),
8,10 ppm Zentrum M (c)

N-Methyl-N-nitro-3,5-dinitrobenzamid (156)



156

Analog 144 aus 6,2 g N-Methyl-3,5-dinitrobenzamid.

Ausbeute: 7,1 g = 96 % d.Th.

Fp.: 144 - 145° (aus Aceton/Äthanol)

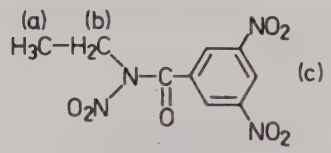
Analyse: $C_8H_6N_4O_7$ (270,16)

Ber.: C 35,56 H 2,24 N 20,74

Gef.: C 35,59 H 2,17 N 21,02

^{1}H-NMR (D_6-Aceton): 3,78 ppm S (a), 9,03 ppm Zentrum M (b)

N-Äthyl-N-nitro-3,5-dinitrobenzamid (157)



157

Analog 144 aus 6,0 g N-Äthyl-3,5-dinitrobenzamid.

Ausbeute: 5,7 g = 80 % d.Th.

Fp.: 109° (aus Äthanol)

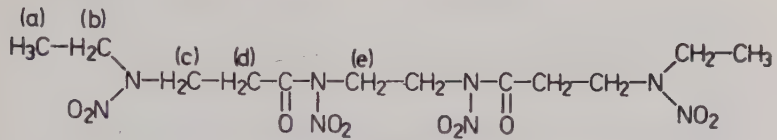
Analyse: $C_9H_8N_4O_7$ (284,18)

Ber.: C 38,03 H 2,84 N 19,72

Gef.: C 37,97 H 3,09 N 19,66

^{1}H-NMR (D_6-Aceton): 1,42 ppm T (a), 4,42 ppm Q (b),
9,06 ppm Zentrum M (c)

N,N'-Bis-(4-nitro-4-aza-hexanoyl)-N,N'-dinitro-äthylen-bisnitramin (158)



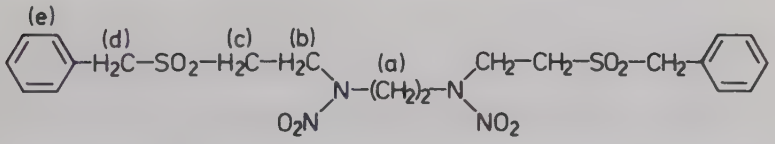
158

Analog 144 aus 2,2 g 127.
Ausbeute: 1,8 g = 65 % d.Th.
Fp.: 92 - 93° (aus Äthanol)
Analyse: $C_{12}H_{22}N_8O_{10}$ (438,35)

Ber.:	C 32,88	H 5,06	N 25,55
Gef.:	C 32,43	H 5,11	N 25,77

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 1,18 ppm T (a), 3,34 ppm T (d), 3,82 ppm Q (b), 4,00 ppm T (c), 4,33 ppm S (e)

N,N'-Dibenzylsulfonyläthyl-äthylenbisnitramin (96)



96

Analog 89 nach Weg b: aus 3,0 g Äthylenbisnitramin und 7,3 g Benzylvinylsulfon mit 30 ml Benzol als Lösungsmittel.
Ausbeute: 9,7 g = 94 % d.Th.
Fp.: 201 - 202° (aus Acetonitril/Äthanol)
Analyse: $C_{20}H_{26}N_4O_8S_2$ (514,57)

Ber.:	C 46,68	H 5,09	N 10,88	S 12,46
Gef.:	C 46,28	H 5,17	N 10,73	S 12,52

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 3,48 ppm T (c), 4,06 ppm S (a), 4,17 ppm T (b), 4,68 ppm S (d), 7,47 ppm S (e)

Literaturverzeichnis

1) J.Mathieu u. A.Allais, "Principes de Synthèse Organique", n. Russ. Chem. Rev. 38, 644 (1969) (Ref. 142)

2) H.F.Ebel, Die Acidität der CH-Säuren, S. 75, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1969

3) P.Griess, Ber.dtsch.chem.Ges. 2, 434 (1861)
Ber.dtsch.chem.Ges. 5, 192, 855 (1871)
Ber.dtsch.chem.Ges. 11, 1729 (1878)
Ber.dtsch.chem.Ges. 15, 1878 (1882)
Ber.dtsch.chem.Ges. 17, 2184 (1884)

4) P.v.Rombourgh, Rec. trav. chim. 2, 31 (1883)

5) K.H.Mertens, Dissertation, Leiden 1877

6) W.H.Simmons, A.Forster u. R.C.Bowden, Ind. Chemist. 24, 429, 530, 593 (1948)
A.H.Lamberton, Q. Rev. chem. Soc. 5, 75 (1951)

7) W.E.Bachmann, W.J.Horton, E.L.Jenner, N.W.Mac. Naughton u. L.B.Scott, J.Amer.chem.Soc. 73, 2769 (1951)

8) G.Hale, U.S.P. 2 011 578 (1934)

9) H.Hageman u. J.Riddel, franz. Pat. 1 377 695 (1963) Chem. Abs. 62, 11 087 b (1965)

10) franz. Pat. 1 388 762 (1964) Chem. Abs. 62, 16 904 d (1965)

11) R.Hardy, D.Spratt u. C.Mees, B.P. 1 005 860 (1965) Chem. Abs. 63, 17 911 h (1965)

12) K.Clusius, Angew. Chem. 73, 742 (1961)

13) N.V.Sidgwick, The Organic Chemistry of Nitrogen S. 598 Clarendon Press, Oxford 1966

14) F.A.Cotton u. G.Wilkinson, Anorganische Chemie, S. 98, Verlag Chemie, Weinheim 1968

15) H.D.Springall et al., J. Chem. Soc. 1958, 958

16) H.Druckrey, R.Preussmann, D.Schmähl u. M.Müller, Naturwissenschaften 48, 134 (1964)

H.Druckrey, R.Preussmann, S.Ivankovic u. D.Schmähl, Z. Krebsforsch. 69, 103 - 201 (1967)

17) A.P.N. Franchimont u. E.Klobbie, Rec. trav. chim. 8, 283 (1889)

18) F.Arndt u. C.Martius, Liebigs Ann.Chem. 499, 228/277 (1932)

19) A.H.Lamberton u. G.Newton, J. chem. Soc. 1961, 1797

20) A.H.Lamberton u. H.M.Yusuf, J. chem. Soc. 1969, 397

21) O.Degner u. H.Pechmann, Ber.dtsch.Ges. 30, 647 (1897)

22) G.J.Karabatsos u. R.A.Taller, J. Amer. chem. Soc. 86, 4373 (1964)

23) N.Kornblum u. R.A.Brown, J. Amer. chem. Soc. 86, 2681 (1964)

24) R.Grée u. R.Carrie, Tetrahedron Lett. 1971, 4117

25) E.Müller, W.Hoppe, H.Hagenmaier, H.Haiss, R.Huber, W.Rundel u. H.Suhr, Chem.Ber. 96, 1712 (1963)

26) H.Suhr, Chem.Ber. 96, 1720 (1963)

27) M.J.Gillibrand u. A.H.Lamberton, J. chem. Soc. 1949, 1883

28) H. van Erp, Rec. trav. chim. 14, 1 (1895)

29) A.P.N. Franchimont, Rec. trav. chim. 29, 296 (1910)

30) A.P.N. Franchimont u. H. van Erp, Rec. trav. chim. 14, 235 (1895)

31) H.Umbgrowe u. A.P.N. Franchimont, Rec. trav. chim. 15, 195 (1896)

32) R.G.Pearson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963)

33) H.Metzger, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 10/4, 139 G.Thieme Verlag, Stuttgart 1968

34) J.Majer u. J.Denkstein, (Vysoka Skola Chem., Pardubice), Collection Czech. Chem. Commun. 31, 2547-2557 (1966)

35) F.Chapman, P.Owston u. D.Woodcock, J. chem. Soc. 1949, 1638, 1647

36) H.Böhme u. K.Hartke, Chem.Ber. 93, 1305 (1960)

37) H.Böhme, Ber.dtsch.chem.Ges. 70, 379 (1937)

38) A.P.N. Franchimont, Verslag Akad. Wetenschaffen, Amsterdam 5, 364 (1897)

39) M.Mühlstädt u. B.Schulze, J. f. prakt. Chem. 313, 205 (1971)

40) E.E.Nifant'ev, I.V. Shiliv, Zh. Obshch. Khim. 42, 104 (1972), nach Chem. Inf. 27 - 345 (1972)

41) L.W.Kissinger u. M.Schwartz, J. Org. Chem. 23, 1342 (1958)

42) M.B.Frankel u. K.Klager, J. Amer. chem. Soc. 78, 5428 (1956)

43) E.Fromm u. H.Jörg, Ber.dtsch.chem.Ges. 58, 306 (1925)

44) W.G.Davies, E.W.Hardisty, T.P.Nevell u. R.H.Peters, J. chem. Soc. B 1970, 998

45) S.Thomas, Rec. trav. chim. 9, 69 (1890)

46) D.Woodcock, J. chem. Soc. 1949, 1635

47) E.H.White u. D.W.Grisley Jr., J. Amer. chem. Soc. 83, 1191 (1961)

48) A.P.N. Franchimont u. A.Lublin, Rec. trav. chim. 21, 52 (1902)

49) A.P.N. Franchimont u. E.Klobbie, Rec. trav. chim. 7, 343 (1888)

50) J.Thiele u. A.Lachmann, Liebigs Ann.Chem. 288, 267 (1895)

51) H.M.Curry u. J.P.Mason, J. Amer. chem. Soc. 73, 5043 (1951)

52) P.J.Montagne, Rec. trav. chim. 19, 46 (1900)

53) P. v. Rombourgh, Rec. trav. chim. 4, 384 (1883)

54) L. van Scherpenzeel, Rec. trav. chim. 20, 149 (1901)

55) P.J.Montagne, Rec. trav. chim. 21, 376 (1902)

56) R.Campbell u. C.J.Peterson, J. org. Chem. 28, 2294 (1963)

57) V.J.Runge u. W.Treibs, J. prakt. Chem. 15, 223 (1962)

58) E.H.White, M.C.Chen u. L.A.Dolak, J. org. Chem. 31, 3038 (1966)

59) L.A. La Planche u. M.T.Rogers, J. Amer. chem. Soc. 85, 3728 (1963)

60) H.Gysel, Prozenttabellen org. Verbindungen, Verlag Birkhäuser, Basel 1969

61) W.E.Bachmann, W.J.Horton, E.L.Jenner, N.W. Mac. Naughton u. C.E.Maxwell, J. Amer. chem. Soc. 72, 3133 (1950)

Lebenslauf

Am 25. November 1941 wurde ich als erstes Kind des prakt. Arztes Dr. med. Georg Thamer und seiner Ehefrau Luise, geb. Dornseiff in Marburg/Lahn geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Willingshausen/Kreis Ziegenhain bestand ich die Aufnahmeprüfung für die Schwalmschule Treysa, wo ich am 4. März 1963 die Reifeprüfung ablegte.

Meine zweijährige Praktikantenzeit in der Rosen-Apotheke Gemünden/Wohra schloß ich am 18. März 1965 in Kassel mit der Pharmazeutischen Vorprüfung ab. Von Mai 1965 bis September 1966 arbeitete ich in der Schwalm-Apotheke Ziegenhain.

Im Wintersemester 1966/67 begann ich mit dem Pharmaziestudium am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn, das ich am 10. Oktober 1969 mit der Pharmazeutischen Staatsprüfung abschloß.

Im folgenden Wintersemester absolvierte ich ein Praktikum für Fortgeschrittene ebenfalls am hiesigen pharmazeutischen Institut.

Hier arbeite ich auch seit dem 20. Februar 1970 unter Anleitung von Herrn Professor Dr. B. Unterhalt an der vorliegenden Dissertation.

Am 6. November 1970 heiratete ich die Kandidatin der Pharmazie Uta Sander.

Seit dem 1. Juli 1971 bin ich wissenschaftlicher Angestellter.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Böhme, Dimroth, Ebel, Haake, Hartke, Kating, Koransky, Kunze, List, Mahr, Neidlein, Nultsch, Schmid, Schmitz, Seitz, Siess, Stamm, Unterhalt, Walcher und Willuhn.